

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, B. BRAUNER-Prag,
H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, C. FRIEDHEIM-Bern, F. A. GOOCH-New Haven, Conn.,
F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M.
JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-Hannover, F. W.
KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, L. MOND-
London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E.
ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Zweiundsechzigster Band.

Mit 58 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1909.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 11. März 1909.

	Seite
J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption. Zehnte Abhandlung. (31. Jan. 1909)	1
WILHBLM PRANDTL und PAUL BORINSKI, Über das Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$. (9. Januar 1906)	24
N. A. PUSCHIN und P. N. LASCHTSCHENKO, Die Natur der Platin-Bleilegierungen. Mit 1 Figur im Text. (18. Januar 1909)	34
B. N. MENSCHUTKIN, Über einige Eigenschaften der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums. (5. Februar 1909)	40
B. N. MENSCHUTKIN, Gegenseitige Verdrängung der organischen Substanzen in den Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums und Beständigkeit dieser Verbindungen. (5. Februar 1909)	45
GR. P. BAXTER und FL. B. COFFIN, Revision des Atomgewichts von Arsen. (4. Februar 1909)	50
F. A. GOOCH und ROLAND S. BOSWORTH, Die gravimetrische Bestimmung von Silber als Chromat. (19. Januar 1909)	69
F. A. GOOCH und ROLAND S. BOSWORTH, Methode zur jodometrischen Bestimmung von Silber unter Anwendung von Kaliumchromat als Fällungsmittel. (19. Januar 1909)	74
GRAHAM EDGAR, Die Bestimmung von Vanadin- und Arsensäure und von Vanadin- und Antimonsäure nebeneinander. (4. Februar 1909)	77

Heft 2.

Ausgegeben am 17. April 1909.

S. TAMARU, Über Silicium-Calciumlegierungen. LXXI. Mit 1 Figur im Text. (12. Februar 1909)	81
W. P. A. JONKER, Untersuchungen über das System: Schwefel und Arsen. Mit 4 Figuren im Text. (16. Februar 1909)	89
V. ROTHMUND, Über die Reduktion und Bestimmung der Perchlorate. (13. Februar 1909)	108
M. DUKELSKI, Natriumacetate bei 30°. Mit 1 Figur im Text. (22. Februar 1909)	114
M. DUKELSKI, Gleichgewichte im System: $(CH_3CO)_2O-B_2O_3-H_2O$ bei 30°. Mit 1 Figur im Text. (22. Februar 1909)	118
LAUNCELOT W. ANDREWS und HENRY V. FARR, Die volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen. (19. Februar 1909)	123
J. D'ANS und O. SCHREINER, Untersuchungen über Calcium-Alkalisulfate. Mit 6 Figuren im Text. (17. März 1909)	129
KNUD ESTRUP, Über ein schwefelbasisches Mercurisulfat. (25. Januar 1909)	168
LAUNCELOT W. ANDREWS, Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen. (4. Februar 1909)	171

Heft 3.

Ausgegeben am 14. Mai 1909.

	Seite
L. MARINO, Über einen neuen Typus von Sesquioxyden. Selenit des Blei- sesquioxyds und Thalliselenit. (9. Februar 1909)	173
WILHELM BILTZ und E. MARCUS, Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagernstätten. Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln. (18. März 1909)	183
G. PELLINI und D. MENEGHINI, Beitrag zur Kenntnis der Bildung echter Peroxyde des Eisens. (22. März 1909)	203
PHILIP E. BROWNING und HOWARD E. PALMER, Volumetrische und gravi- metrische Bestimmung von Thallium in alkalischer Lösung durch Kaliumferricyanid. (1. März 1909)	218
J. M. VAN BEMMELEN, Die Verwitterung der Tonböden. Zweite Abhand- lung. (27. März 1909)	221
WILHELM PRANDTL und PAUL BORINSKI, Über die Einwirkung von Pyro- sulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$, auf Schwefel, Selen und Tellur. (1. April 1909)	237
R. WEINLAND und E. BAMES, Über Rhodanatostannate. (5. April 1909) .	250

Heft 4.

Ausgegeben am 17. Juni 1909.

G. MASING, Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande. LXXII. Mit 31 Figuren im Text und 2 Tafeln. (5. April 1909)	265
H. MORAWITZ, Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen. (24. April 1909)	310
G. P. BAXTER, ED. MUELLER und M. A. HINES, Revision des Atomgewichtes von Chrom. I. (19. März 1909)	313
G. P. BAXTER und R. H. JESSE jr., Revision des Atomgewichtes von Chrom. II. (19. März 1909)	331
GRAHAM EDGAR, Jodometrische Bestimmung von Chrom- und Vanadinsäure nebeneinander. (25. März 1909)	344
F. A. GOOCH und H. L. WARD, Die Fällung des Kupfers als Kupferoxalat. (15. April 1909)	348
N. A. PUSCHIN und N. P. PASCHSKY, Die Natur der Blei-Palladiumlegie- rungen. Mit 1 Figur im Text. (26. April)	360
R. MANDELBAUM, Über die Analyse der Borsäure. Mit 1 Figur im Text. (2. Mai 1909)	364
R. MANDELBAUM, Über Calciummonoborate. Mit 1 Figur im Text. (2. Mai 1909)	370
F. D. METZGER und C. E. TAYLOR, Eine neue maßanalytische Schnell- methode zur Bestimmung von Niob bei Gegenwart von Tantal und ihre Anwendung zur Analyse von Niobmineralien. (28. April 1909)	383
B. N. MENSCHUTKIN, Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden organischen Sub- stanzen. Mit 5 Figuren im Text. (6. Mai 1909)	395

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 62.

Die Absorption.

Zehnte Abhandlung.

Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogels bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Inhalt: § I. Die Ent- und Wiederwässerung des frischen Hydrogels A_1 . S. 2. — § II. Die Ent- und Wiederwässerung des Gels B aus $SiCl_4$ bereitet. S. 6. — § III. Die Ent- und Wiederwässerung des Gels C aus A_5 , 17 Jahre alt, bereitet. S. 13. — § IV. Die Ansichten von RINNE. S. 16. — § V. Zusammenfassung der Untersuchungen. S. 18.

Im vorigen Jahre (1908) habe ich in dieser Zeitschrift (S. 225 bis 247) Betrachtungen über die von G. TSCHERMAK angenommenen Kieselsäuren gegeben, welche er aus zeolithischen Natursilicaten mit Salzsäure abgeschieden hatte. Die Vergleichung mit den aus Wasserglaslösung abgeschiedenem Hydrogel von Kieselsäure machte es mir wahrscheinlich, daß die von TSCHERMAK beobachteten Knickpunkte in den Entwässerungskurven des Hydrogels sehr variabel sind und kein Recht geben, daraus eine chemische Formel für die Kieselsäure und für das Silikat, woraus es abgeschieden war, abzuleiten. Ich teilte dabei meine Absicht mit, eine Untersuchung zu machen über den Hydrogel, der nicht aus einer Wasserglaslösung, sondern aus einer wahren chemischen Verbindung abgeschieden war (wie die krystallinen Silikate gewesen waren, die TSCHERMAK benutzt hatte), und zwar zuerst aus der chemischen Verbindung $SiCl_4$. Dieser hatte TSCHERMAK einen Knickpunkt gegeben, welcher der Formel $SiO_2 \cdot 2H_2O$ entsprach. Diese Untersuchung habe ich jetzt vollendet; sie hat ziemlich viel Zeit in Anspruch genommen, jedoch einige neue Ergebnisse geliefert.

Ich habe damit gleichzeitig eine nähere Untersuchung über die Trübung des Gels verknüpft, beim Punkte der Entwässerungskurve

(Dampfdruck und Wassergehalt als Koordinate), den ich Umschlagspunkt genannt habe (Punkt O,¹ welche Trübung beim Punkte O₁ wieder verschwunden war)² und zweitens eine Untersuchung über den Zusammenhang dieser Trübungserscheinung beim Umschlagspunkte mit der Porosität des Gels, welcher an einem gewissen Punkte der Kurve nach dem Umschlag auftritt. Die Untersuchung des aus SiCl₄ bereiteten Gels, welchen ich forthin Gel B nenne, lehrte, daß er modifiziert und von dem frischen Gel A₁³ bedeutend verschieden war. Es war daher von Interesse zu untersuchen, mit welchem Hydrogel A₃, A₅ oder A₇ er am meisten übereinkam. Bei der Untersuchung hatte sich herausgestellt, daß er am meisten übereinkam mit einem durch Bereitungsweise und Alter stark modifizierten Gel. Nun hatte ich noch zu meiner Verfügung ein Gel A₅, der vor 17 Jahren bereitet und solange aufbewahrt, also sehr alt geworden war (Gel C). Schliesslich konnten alle die beobachteten Erscheinungen bei der Entwässerung des Hydrogels in ihrem Zusammenhang betrachtet werden.

Das Folgende enthält also die Untersuchungen und Betrachtungen:

§ I. Über die Ent- und Wiederwässerung des frischen Hydrogels A₁, namentlich nach dem Umschlag.

§ II. Über die Ent- und Wiederwässerung von Gel B aus SiCl₄ bereitet.

§ III. Über die Ent- und Wiederwässerung von Gel C, aus A₅, 17 Jahre alt, bereitet.

§ IV. Über die Ansichten von RINNE.

§ V. Zusammenfassung der Untersuchungen über die Ent- und Wiederwässerung der Hydrogels.

§ I. Die Ent- und Wiederwässerung des frischen Gels A₁, namentlich nach dem Umschlag.

Der Gel wurde bereitet wie früher beschrieben.⁴ Dadurch erhielt ich einen schwach zusammenhängenden Klumpen einer sehr

¹ S. 233 und 234 Fig. 2 in der vorigen Abhandlung Bd. 59 (1908).

² Auf S. 238 des vorigen Jahrganges sprach ich den Wunsch aus näher zu untersuchen, an welchem Punkte der Entwässerungskurve die Trübung ihr Maximum erreichte und den Wassergehalt und Dampfdruck auf dem Kurven-
teil von O bis O₁ noch genauer zu bestimmen.

³ Wie früher nenne ich die Gels aus Wasserglaslösung bereitet A₁ bis A₇, je nachdem sie bereitet sind aus einer Lösung von 1—7 g Mol. SiO₂ in 100 g Mol. Wasser.

⁴ 13 (1896), 243.

dünnen Gallerte. Davon wurden mit einem Spatel zwei kubusförmige Stücken (I und II) vorsichtig abgestochen, auf zwei gläserne Bretter oder Platten gelegt, und täglich gewogen.

I	II
9.8 g enthaltend:	17.18 g enthaltend:
4.8 mg Mol. ($\text{SiO}_2 \cdot 124\text{H}_2\text{O}$)	7.8 mg Mol. ($\text{SiO}_2 \cdot 124\text{H}_2\text{O}$)

Die Platten wurden an einem staubfreien Ort zuerst an die Luft gestellt, später unter einen Dampfdruck von 9 mm. Die Stücke wurden erst noch schöner durchsichtig als sie schon waren, was beweist, daß der Zusammenhang der Flocken, woraus sie ursprünglich bestanden, noch inniger geworden war. Jedoch waren sie noch opalisierend, und bestanden also noch aus zwei Phasen in inniger Mischung.

Der Gang der Entwässerung entsprach ganz der Beschreibung, welche ich früher Seite 227 und Seite 238 unter F gegeben habe. In der ersten Periode während zwei Tagen war noch etwas freies Wasser auf den Stücken sichtbar, das aus dem Klumpen geflossen war. Dieses verdampfte verhältnismäßig schnell. In der weiteren Periode verdampfte das Wasser

	I	II
während	13 Tagen	14 Tagen
in einer Menge		
in 24 Stunden regelmäßig abnehmend:	von 8 bis 4 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2	von 6 bis 3 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2

In der dritten Periode war die Verdampfung stark abnehmend und betrug

	6 Tagen	6 Tagen
während		
in 24 Stunden . . .	4 bis 0.25 Mol. H_2O	3 bis 0.3 Mol. H_2O

Bei der weiteren Entwässerung, die langsam stattfand, unter einem Dampfdruck von 9 mm und danach von 8 mm, ergab es sich, daß der Umschlag bei I noch nicht stattgefunden hatte, indem der Wassergehalt auf $2.5 \text{ H}_2\text{O}$ gesunken war. Wohl fand der Umschlag bei I statt als der Dampfdruck erniedrigt war auf 7 mm und der Wassergehalt auf $2.05 \text{ H}_2\text{O}$. Zwischen den Grenzen von

2.5 und 2.05 Wassergehalt,
8 und 7 mm Dampfdruck

lag also der Umschlagpunkt O.

Um diesen Punkt genauer zu bestimmen, wurde Gel II unter verdünnte Schwefelsäure stetig zunehmender Stärke im Exsiccator gestellt, und jedesmal aus dem Gewichtsverlust des Gels ihr Wassergehalt abgeleitet. Dabei wurde außerdem beobachtet: 1. daß bei jeder Druckverminderung der Wassergehalt nach wenigen Tagen bis auf 1 mg in 24 Stunden abgenommen hatte und danach höchst gering blieb; 2. daß bisweilen wieder eine Zunahme des täglichen Wasserverlustes stattfand; 3. daß dieser labile Charakter des Umschlages sich kurz vor oder kurz nach dem Umschlage zeigte. Diese Beobachtungen beweisen, daß die kleinen Verluste, die beim Annähern des Verdampfungsstillstandes noch stattfinden, einer kleinen Modifikation des Gelgewebes zugeschrieben werden müssen. Darum wurde bei den folgenden Versuchen zu einem niedrigeren Druck übergegangen, sobald der Wasserverlust auf ± 1 mg gesunken war.

Um den Druck zu erniedrigen, wurde in der folgenden Versuchsreihe die verdünnte Schwefelsäure von zunehmender Stärke (zunehmendem spezifischen Gewicht) in den Exsikkator gebracht und der Gel II darüber gestellt. Der Gang der Entwässerung erhellt aus der folgenden

Tabelle 1.
Vor dem Umschlage.

Dampfdruck	Spez. Gew. der Schwefelsäure im Exsikkator	Wassergehalt des Gels II
Im Anfang:		
1. 8 mm	1.285	$\text{SiO}_2 \cdot 2.39 \text{ H}_2\text{O}$
Nach 3 Tagen Stillstand angenähert		$\text{SiO}_2 \cdot 2.26 \text{ H}_2\text{O}$
Nach weiteren 3 Tagen eine kleine Zunahme des Wasserverlustes be- obachtet	—	$\text{SiO}_2 \cdot 2.15 \text{ H}_2\text{O}$
Nach 5 Tagen wieder dem Stillstand angenähert	—	$\text{SiO}_2 \cdot 2.09 \text{ H}_2\text{O}$
2. 7.75 mm	1.295	$\text{SiO}_2 \cdot 2.04 \text{ H}_2\text{O}$
3. 7.5 mm	1.30	$\text{SiO}_2 \cdot 2.02^5 \text{ H}_2\text{O}$
4. 7.25 mm	1.31	$\text{SiO}_2 \cdot 1.99 \text{ H}_2\text{O}$
5. 6.9 mm. Der Umschlag hat stattgefunden	1.315	$\text{SiO}_2 \cdot 1.94 \text{ H}_2\text{O}$

Tabelle 2.
Nach dem Umschlage.

Dampfdruck	Spez. Gew. der Schwefelsäure im Exsikkator	Wassergehalt des Gels
6.9 mm	—	
Nach 8 Tagen der Wassergehalt ge- sunken auf.	—	$\text{SiO}_2 \cdot 1.8 \text{ H}_2\text{O}$
In 2 Tagen den Stillstand angenähert		
6. 6.77 mm	1.32	
Nach 6 Tagen Maximum der Trü- bung	—	$\text{SiO}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$
Nach weiteren 6 Tagen	—	$\text{SiO}_2 \cdot 1.35 \text{ H}_2\text{O}$
Nach weiteren 2 Tagen der Stillstand angenähert	—	
7. 6.45 mm	1.331	
Nach 4 Tagen die Trübung sehr ab- genommen	—	$\text{SiO}_2 \cdot 1.16 \text{ H}_2\text{O}$
In 2 weiteren Tagen dem Stillstand angenähert	—	
8. 6.05 mm	1.339	
Nach 3 Tagen hell durchschei- nend geworden	—	$\text{SiO}_2 \cdot 1.0(\text{beinahe})$
9. 5.35 mm	1.367	
Nach 4 Tagen	—	$\text{SiO}_2 \cdot 0.70 \text{ H}_2\text{O}$
10. 0 mm	1.85	$\text{SiO}_2 \cdot 0.24 \text{ H}_2\text{O}$

Es ergibt sich also, daß das Maximum der Trübheit beim frischen Gel \mathbf{A}_1 unter einem Dampfdruck von ± 6.8 mm in 14 Tagen erreicht wird, und daß der Wassergehalt indessen nur $\pm 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ gesunken ist. Die Trübheit ist wieder verschwunden, wenn der Dampfdruck auf 6 mm erniedrigt und der Wassergehalt auf $\pm 1.0 \text{ H}_2\text{O}$ herabgekommen, also $\pm 1.0 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ gesunken ist.

Falls der Umschlag länger ausbleibt und bei einem niedrigeren Dampfdruck und niedrigeren Wassergehalt auftritt, dann muß auch die Trübheit eher verschwinden und der Kurventeil zwischen O und O_1 kürzer werden. Der Gel muß dann schneller hell werden. Ich habe das auch früher konstatiert. Ja, es ist mir früher vorgekommen, daß bei einem frischen Gel \mathbf{A}_1 , der schnell entwässert war, kein Umschlag beobachtet wurde, wie die folgende Tabelle ergibt.

Tabelle 3.

Dampfdruck in mm	Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2	Zeit	Aussicht des Gels
6	1.6 H_2O	während 2 Tagen	durchsichtig
5	1.45 H_2O	„ 2 „	„
4	1.2 H_2O	„ 2 „	„

Es wäre jedoch möglich gewesen, daß in dieser Zeit, namentlich beim Dampfdruck von 5 und von 4 mm, eine Trübung während des Abends oder der Nacht stattgefunden hätte, jedoch muß sie dann sehr kurz gedauert haben und bald vorübergegangen sein. Der Gel ist jedenfalls entweder kontinuierlich oder fast kontinuierlich ohne Umschlag wieder homogen geworden. Das kann allein bei frischen Gels stattgefunden haben, welche schnell entwässert wurden und so wenig wie möglich Modifikationen erfahren hatten. Das Mizzellengewebe ist in diesem Falle am dünnsten sowohl bei der ersten als bei der zweiten Koagulation.

Was nun das Entstehen der Poren anbetrifft, so habe ich aufs neue beobachtet, daß vor dem Umschlage keine Hohlräume entstanden sind; daß sie dagegen wohl zu beobachten sind, sobald der Umschlag stattgefunden hat, jedoch erst noch in kleiner Zahl. Diese Zahl nimmt zu zwischen O und O_1 , sobald die Mikroporen und Mikrokanälchen entstanden sind.

Indem das Wasser aus der Gel zwischen O und O_1 verdampft und die Zahl der Poren zugenommen hat, so müssen die Gelteilchen in der homogen gewordenen Masse, um die Poren hin, zusammengefloßen sein, und also noch eine gewisse Beweglichkeit behalten haben. Diese muß um so größer sein, je nachdem der Kurventeil OO_1 kürzer oder der Umschlag ausgeblieben ist (siehe darüber S. 22).

§ II. Die Ent- und Wiederwässerung des Gels aus SiCl_4 bereitet.

Diese Bereitung geschah auf dreierlei Art.

a) Durch Eintröpfeln von einigen Gramm (5 g) SiCl_4 in Wasser (50 ccm). Dabei schied sich gleich eine Kieselsäuregallerte in dicken und dichten Flocken aus. Sie wurden mit viel Wasser per Dekantationem ausgewaschen.

b) Durch langsames Eintröpfeln von SiCl_4 in kalt gehaltenes Wasser, in kleinen Mengen, jedesmal abwartend bis die Flüssigkeit genügend abgekühlt war. Eine gewisse Menge Hydrogel schied sich gleich ab. Die übrigbleibende Flüssigkeit wurde gleich abgossen und zur

Seite gestellt. Nach wenigen Stunden war sie spontan koaguliert zu einer dünnen Gallerte.

c) Es ergab sich also, daß nach der momentanen Abscheidung von *b* noch eine bedeutende Menge Kieselsäure in kolloidaler Lösung als Sol geblieben war, und nach kurzer Zeit einen Gel *c* gebildet hatte. Dieser Gel *c* wurde mit einem Stab geklopft und mit Wasser gerührt, wobei viel Sol ausgetrieben wurde und mit viel Wasser, jedesmal nach Absetzung des Gels und Abgießung des Wassers, ausgewaschen.

Das Auswaschen wurde bei den drei Gels *a*, *b*, *c* solange fortgesetzt, bis die Reaktion auf Salzsäure verschwunden war.

Die Flocken von Gel *c* wurden auf einem Filtrum gesammelt und zum Auströpfeln hingestellt. Ebenso wie beim aus Wasserglas bereiteten Gel A_1 war nach zwei Tagen aus den Flocken ein zusammenhängender Klumpen von drillender Gallerte entstanden. Davon wurden vorsichtig kubusförmige Stücken mit einem Spatel abgestochen.

Als diese Gels in Untersuchung gezogen wurden, enthielten sie noch:

- a) $\pm 40-30\%$ Wasser
- b) $\pm 55-50$ „ „
- c) $\pm 60-55$ „ „

Der Umschlag.

Diese Erscheinung hatte bei Gel *c* viel früher statt als bei Gel A_1 . Sie wurde sehr abhängig befunden vom Dampfdruck, worunter die Entwässerung statt hatte. Ebenso der Punkt, wobei die Verdampfung und der Wasserverlust gering geworden und zu einem Minimum herabgekommen waren, und also einem Knickpunkt nach TSCHERMAK angenähert war.

Die Verdampfung von *c* wurde fortgesetzt bis sich, bei einem Dampfdruck von 10.5 oder von 9 mm, ein weißer Punkt auf der Oberfläche zu zeigen anfang, was geschah

bei *a*, indem der Gel noch 30—25 Mol. H_2O ($= 88\%$) auf 1 Mol. SiO_2 enthielt,

bei *b* desgleichen (unter einem Dampfdruck von 9 mm),

bei *c*, indem der Gel noch ± 10 Mol. H_2O ($= 75\%$) unter einem Dampfdruck von 9 mm enthielt.

Die Mengen von 30—25 Mol. und von 10 Mol. H_2O entsprechen nicht dem Wassergehalt jedes der Stücke, sondern dem Gehalt der gesamten Stücke.

Bei der weiteren Verdampfung ergab es sich, daß die Austrocknung unregelmäßig stattfand, namentlich bei *a* und *b*, so daß die Entwässerung kleiner Gelstücke sehr verschieden fortgeschritten war. Denn die Flocken von *a* und von *b* waren nach ihrer Bereitung nicht zusammengefloßen; was bei *c* wohl der Fall war. Außerdem waren die Stückchen von *a* und von *b* von ungleicher Größe, indem *c* anfänglich nur aus einem Stück bestand. Darum war die Verdampfung von *c* zuerst viel regelmäßiger und trat der Umschlag viel später ein. Die Gelteilchen von *c* verloren zwar Wasser zuerst an ihrer Oberfläche, aber sogen, viel besser als *a* und *b* Wasser aus der tiefer liegenden Schicht auf. Schliesslich ist es möglich, daß die physische Konstitution des Gewebes von *c* etwas verschieden war von der Konstitution von *a* und von *b*, und daß diese Differenz Einfluss hatte auf die Kraft, womit das Wasser im Gel gebunden war und also auch auf die Labilität der Umschlagserscheinung.

Ein großer Unterschied zwischen Gel **A₁** und Gel **B** ist, daß der Umschlag bei **B** unter einem viel höheren Dampfdruck statt hat, und daß dabei auch der Wassergehalt des Gels viel höher ist. Von der ersten Erscheinung der Trübung, bis sie sich auf dem ganzen Gel ausgedehnt hatte und ein Maximum erreicht, kam früher bei **A₁** der Wassergehalt nur herab von ± 2.0 Mol. H₂O bis 1.5 Mol. H₂O, aber jetzt bei

B a von ± 30 bis ± 11 H₂O,

B b ebenso,

B c von ± 11 bis ± 4.5 H₂O.

Man berücksichtige dabei, daß dieser Wassergehalt bei *c* den Gehalt aller Teile des Gels angibt, dagegen bei *a* und *b* unregelmäßig verbreitet war.

Vollendung des Umschlages.

Die dafür benötigte Zeit ist bei **A₁** nicht viel verschieden von **B**, denn sie betrug bei **A₁** einzelne Tage und bei **B** wurde eine Zeit von 4—5 Tagen beobachtet. Sobald das Maximum der Trübung erreicht ist, verdampft das Wasser mit einer noch stärker abnehmenden Geschwindigkeit.

Das Aufhören der Verdampfung.

Wenn die Einschrumpfung aufhört, wird der Gewichtsverlust durch Verdampfung so gering, daß es für die Probemengen in *a*, *b* und *c* nur ± 1 mg in 24 Stunden betrug. Dieser Punkt lag also

in der Nähe eines Knickpunktes von TSCHERMAK. Wie abhängig dieser Punkt vom Dampfdruck ist, erhellt aus der folgenden Tabelle, worin p angibt den Punkt der Entwässerungskurve, wobei der Wasserverlust stark abnahm und q den Punkt, wobei der Stillstand in der Verdampfung angenähert wurde.

Tabelle 4.

Gels B bereitet nach a, b, c	Dampfdruck 10.5 mm	Dampfdruck 9 mm	Dampfdruck 8 mm
	Wassergehalt $p-q$	Wassergehalt $p-q$	Wassergehalt q
a (3 Proben)	3.6—3.3 Mol. H_2O	2.5 Mol. H_2O	1.5 Mol. H_2O
b (3 Proben)		2.6—2.4 Mol. H_2O	2.0 Mol. H_2O
c (3 Proben)		2.6—2.4 Mol. H_2O	2.1 ⁵ Mol. H_2O

Die Punkte p entsprechen am meisten den Knickpunkten von TSCHERMAK. Er berechnete für den Gel aus $SiCl_4$ bereitet einen Knickpunkt zwischen 36.56 und 37.25 % H_2O , oder 1.92 und 1.98 Mol. H_2O auf 1 Mol SiO_2 , gelegen. Die Zahlen p in der obigen Tabelle geben Werte von 3.6—2.6 Mol. H_2O , also viel höher als 2 H_2O . Die Zahlen q differierten noch mehr untereinander (von 3.3—1.5 Mol. H_2O), je nach Bereitung und Dampfdruck.

TSCHERMAK entwässerte seine Gels an der Luft, und der Dampf kann dabei an verschiedenen Tagen von 6.5—10 mm verschieden sein.

Die Einschrumpfung des Gelvolums bei der Verdampfung.

Indem bei A_1 die Einschrumpfung des Gelvolumens aufhört, sobald der Umschlag stattgefunden hat, dauern bei B die Verdampfung und die Einschrumpfung noch eine Zeitlang fort. Danach hört auch die Verdampfung auf, oder nähert sich wenigstens einem Stillstand.

Der Stillstand in der Verdampfung.

Wenn der Wasserverlust bis auf ± 1 mg in 24 Stunden abgenommen hatte, betrachtete ich dieses als einen Stillstand. Dieser Punkt (q) ist sehr abhängig vom Dampfdruck.

Die bleibende Trübheit.

Der Gel B wurde nicht wieder hell nach dem Umschlag bei der weiteren Entwässerung, und besitzt also eine geringe Beweglichkeit. Das gilt nicht allein für a und b , sondern auch für c , obgleich

das Pulver von *c*, nachdem es trocken geworden war, etwas gröber ist als *a* und *b* (siehe die Erklärung Seite 22).

Die Mikroporen und Mikrokanälchen.

Obgleich diese viel zu klein sind, um unter dem Mikroskop gesehen zu werden, so werden sie sichtbar nach dem Umschlag, wenn der Gel mit Wasser getränkt wird. Das eindringende Wasser löst wohl zuerst die in den Mikrohöhlen enthaltene, stark verdichtete Luft auf, aber diese dehnt sich bald aus, so daß Luftbläschen sichtbar werden; erst spärlich und klein. Je nachdem die Entwässerung des Gels fortgeschritten ist, und also die Mikrohöhlen sich vermehrt und mehr Luft absorbiert haben, treibt das eindringende Wasser mehr Luft aus, und werden die Luftblasen größer, so daß sie wachsen und entschlüpfen. Wenn der Wassergehalt des Gels allmählich herab kommt bis unter $2\text{H}_2\text{O}$ wird die Entwicklung von Luftblasen heftiger und heftiger.¹ Als der Dampfdruck und der Wassergehalt auf 3 mm und 1 Mol. H_2O herabgekommen ist, so ist eine Entwicklung von Luftblasen, die riesengroß werden, von allen Seiten sichtbar, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

Tabelle 5.

Bereitung des Gels	Dampfdruck in mm	Wassergehalt in Mol. H_2O	Blasenentwicklung
<i>a</i>	9	4.3	Einzelne kleine Luftblasen.
<i>a</i>	9	2.7	Einzelne kleine Luftblasen, wovon wenige entschlüpfen.
<i>c</i>	9	2.6	Einzelne kleine Luftblasen, wovon keine entschlüpfen.
<i>a</i>	9	2.3	Einzelne kleine Luftblasen, wovon keine entschlüpfen.
<i>c</i>	9	2.2	
<i>c</i>	6	1.9	Verschiedene kleine Luftblasen, die wachsen.
<i>c</i>	4	1.56	Viele wachsende kleine Luftblasen, die entschlüpfen.
<i>c</i>	1.8	1.05	Sehr viel Luft, die zu großen Luftblasen wächst.
<i>a, b, c</i>	0	0.35	Heftiges Bombardement von Luftblasen von allen Seiten, die riesenartig wachsen und danach entschlüpfen.

¹ Siehe S. 110 u. 111 unter *c—d* in meiner dritten Abhandlung, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), auch für dünnes Porzellan (Bd. 108 unter VI, S. 109).

Die Blasen zeigen oft eine Schlangenform, den Kanälchen entsprechend, woraus sie gekommen sind.¹ Auf diese paßt genau die Beschreibung, die ich früher davon gegeben habe.

Der Lauf der Entwässerungskurve.

Diese zeigt bei **B** keinen Knickpunkt oder Diskontinuitätspunkt, entweder bei *a* nicht, entweder bei *b* oder *c* nicht, indem die Entwässerung bei 10.5 mm, also bei einem hohen Dampfdruck geschieht. Der Dampfdruck kann selbst noch weniger als 2 mm von dem Druck des bei 15° gesättigten Wasserdampfes verschieden sein bei der Entwässerung, wenn man nur die Zeit für die Erhaltung des Gleichgewichtes lange genug nimmt. Der Anfang der Trübung geht nicht zusammen mit einer stärkeren Zunahme der Krümmung der Kurve. Selbst eine starke Abnahme des Wasserverlustes oder das Aufhören der Verdampfung erzeugt keine Diskontinuität in der Kurve. Alle Änderungen sind kontinuierlich.

Die Kurve, unter einem Dampfdruck von 10.5 mm, läuft zuerst fast horizontal und erhält erst unter einem Wassergehalt von $\pm 3 \text{ H}_2\text{O}$ und bei 9 mm Dampfdruck eine deutliche Krümmung. Sie endet bei 0 mm Dampfdruck mit einem Wassergehalt von $\pm 0.3 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ wie die folgende Tabelle ergibt.

Tabelle 6.

Dampfdruck in mm	Entwässerung			Wiederwässerung
	Der Gel wird nicht wieder hell			
	<i>a</i>	<i>b</i> Wassergehalt in Mol. H ₂ O	<i>c</i>	<i>c</i> Wassergehalt in Mol. H ₂ O
12.7	↓ —	↓ —	↓ —	↓ 2.5 ²
9	—	2.2	—	2.0
8	1.4	2.0	2.2	1.8
6	—	1.8	1.9	—
5	1.1	1.4	1.6	1.5
4	—	1.0	1.1 ⁵	—
3	—	0.7 ⁵	0.9	1.0
1.8	0.6	0.6	—	—
0	0.3	0.3	0.3 ⁵	0.3 ⁵ ↑

¹ S. Anmerkung auf der vorigen Seite.

² (unter gesättigtem Wasserdampf.)

Der Gel **B** nach der Bereitung *c* verliert sein Wasser etwas rascher als nach *b* und *c*.

Die Umkehrbarkeit der Entwässerungskurve.

Diese ist bei **B** nicht in allen Hinsichten derjenigen von **A₁** gleich, denn **B** bleibt trübe und wird erst durchsichtig nach Tränkung mit Wasser. Das Absorptionsvermögen ist jedoch ebenso stark geblieben, wie die Zahlen der Wiederwässerung anweisen (Spalte 5 der Tabelle 6).

Die Kurve der Wiederwässerung hat einen regelmässigen Lauf; die Poren und Kanäle füllen sich allmählich mit Wasser bei der Zunahme des Dampfdruckes, durch Absorption des Wasserdampfes aus der Luft. Ebenso wie die Mikroporen zunehmen bei der Abnahme des Dampfdruckes, füllen sie sich mit Luft bei der Zunahme des Dampfdruckes. Die Stärke der Absorption bewirkt, daß die pulverförmigen Teilchen von **Bc** so geschwind wieder mit Luft ausgefüllt sind, weil die Luft weniger eingeschlossen ist als bei **A₁**, welcher bei ganzer Entwässerung über konzentrierter Schwefelsäure zu einem harten Glase geworden ist.

Aus dem Exsikkator an die Luft gebracht, war die Luftblasenentwicklung nach Tränkung mit Wasser unter dem Mikroskop

nach	5 Minuten:	sehr vermindert,
„	10	„ gering,
„	15	„ sehr gering, selbst wenn der Gel mit heissem Wasser getränkt wurde,
„	20	„ nicht mehr wahrnehmbar; nur ein einzelnes spärliches Luftbläschen sichtbar.

Gang der Entwässerung.

Diese geschah in Übereinstimmung mit der Beschreibung auf Seite 227 und 238 (unter *F*) gegeben in der vorigen Abhandlung (1908 Bd. 59). So lange noch loses Wasser oben auf der Geloberfläche sich befindet (aus der drillenden Gallerte ausgeflossen), verdampft dieses Wasser verhältnismässig schnell. Danach verdampft das Wasser aus dem Gel langsamer mit einer kleinen regelmässig abnehmenden Geschwindigkeit, weil die Bindungskraft des Gels zunimmt. Ferner verdampft das Gelwasser mit einer viel stärker abnehmenden Geschwindigkeit, bis diese Null wird oder

wenigstens ein Stillstand der Verdampfung angenähert wird.¹ Der Gang der Entwässerung entspricht also dem Gang desjenigen vom Gel A_1 und auch vom Gel A_5 (17 Jahre alt), welcher in § III behandelt wird und im allgemeinen den Gang von allen früher untersuchten Hydrogels. Dieser Gang bestätigt meine Vorstellung über die Weise, worauf das Wasser nicht chemisch, sondern physisch gebunden ist.

§ III. Entwässerungskurve eines alten Gels A_5 . Gel C.

Es war jetzt die Frage, ob die Modifikationen² der Gels, wovon die Rede gewesen auf Seite 240 der vorigen Abhandlung (1908 Bd. 59) imstande sind einen Zustand der Gels hervorzubringen, die mit dem Gel B , aus $SiCl_4$ bereitet, mehr oder weniger übereinstimmt. Für diese Untersuchung hatte ich einen Gel A_5 zu meiner Verfügung, der in 1891 bereitet und also 17 Jahre alt geworden war. Er war

¹ Die Gels wurden täglich gewogen. Nur von einer der zwölf Proben (5 von a , 4 von b und 3 von c) nämlich von c gebe ich hier die Zahlen des Wasserverlustes, um wenigstens den Gang der Entwässerung in einer Probe zu erläutern.

Die Menge SiO_2 in dieser Probe betrug $4\frac{1}{2}$ mg Mol. und die Menge Wasser 55 mg Mol. H_2O auf jedes Mol. SiO_2 .

In der ersten Periode verdampften in 24 Stunden während 2 Tagen { 700 mg
eine Menge von { 550 „

In der zweiten Periode verdampfte während 8 Tagen, mit einer
regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeit, in 24 Stunden eine
Menge von { 440 mg
420 „
400 „
380 „
360 „
340 „
310 „
280 „

In der dritten Periode verdampft während 5 Tagen { 396 mg (in 2 Tagen)
in 24 Stunden mit einer viel stärker abnehmenden { 115 „
Geschwindigkeit { 40 „
10 „

In der vierten Periode, als der Wassergehalt herabgekommen war { 5 mg
auf 2.5 Mol. H_2O , verdampfte noch in 24 Stunden während den { 4 „
folgenden 4 Tagen { 5 „
1.5 „

² die abhängig sind von der Bereitung aus einer stärkeren Lösung der Kieselsäure, von der Langsamkeit der Entwässerung, und besonders vom Alter der Gels.

in einer gläsernen Schachtel aufbewahrt und noch hell durchsichtig und opalisierend geblieben.

Die Entwässerung geschah unter hohem Dampfdruck, 10.5 und 10 mm, also nur 0.2 und 0.7 mm unter dem Dampfdruck des gesättigten Wasserdampfes bei 15° C.

Trotz dieses hohen Dampfdruckes fing die Trübung sich schon zu zeigen an durch die Bildung der ersten weissen Stellen bei einem Wassergehalt von ± 7.7 und ± 4.7 H₂O.

Der Wassergehalt bei der Entwässerung und Wiederwässerung war wie folgt:

Tabelle 7.

Dampfdruck in mm	Entwässerung Mol. H ₂ O	Wiederwässerung Mol. H ₂ O ↑
12.7 (gesätt. Wasserdampf)	—	3.0
10.6	↓	1.50
9	2.07	1.10
8	0.82	0.74
6	0.53	0.54
5	0.47	0.50
4	0.42	0.43
3	0.37	0.4
1.8	—	↑
0	0.2	→ 0.2

(S. Tabelle 3, S. 15.)

Es ergibt sich hieraus, daß bei einem sehr alten Gel **A₅**, wo die Bereitung und namentlich die Zeit eine große Modifikation hervorgebracht hat, der Umschlagspunkt unter einem Dampfdruck von 10 mm verfrüht kann werden bis zu einem Wassergehalt von 7.7 H₂O, und unter einem Dampfdruck von 10.5 mm bis zu einem Wassergehalt von 4.7. Auch ist der Umschlag erst vollendet, wenn der Wassergehalt herabgekommen ist resp. auf 2.8 und 3.2 H₂O. Auch ergibt es sich, daß der Stillstand eintritt, wenn der Wassergehalt resp. 2.7 und 3.2 H₂O beträgt. So abhängig ist der naheliegende Knickpunkt von TSCHERMAK auch für den alten Gel **A₅** von dem Dampfdruck.

Es ist hierdurch bewiesen, daß die Modifikationen, welche die Gels durch die schon oft erwähnten Ursachen erfahren, den Übergang von **A₁** in Gel **B** bewirken.

Selbst nähert die Verdampfung bei dem Dampfdruck von 9 mm (in der Tab. 8, S. 15), also ungefähr bei dem gewöhnlichen Dampf-

Tabelle 8.

	Gel A ₈ (I)	Gel A ₈ (II)
	unter dem Dampfdruck von 10 mm	unter dem Dampfdruck von 10.5 mm
	3.561 g mit 3.77 mg Mol. SiO ₂	3.970 g mit 4.2 mg Mol. SiO ₂
Wassergehalt auf 1 Mol. SiO ₂ beim Anfang	50 Mol. H ₂ O	50 Mol. H ₂ O
Wassergehalt regelmäßig abnehmend	von 50—7.7 Mol. H ₂ O während 8 Tagen	von 50—4.7 Mol. H ₂ O während 18 Tagen
der Umschlag fängt an mit einz. weissen Punkten	am 9. Tage bei 4.7 Mol. H ₂ O	am 19. Tage bei 4.7 Mol. H ₂ O
der Wassergehalt nimmt sehr stark ab	vom 9. bis zum 12. Tage bei ±5—2.8 H ₂ O	vom 19. bis zum 24. Tage bei ±4.7—3.2 H ₂ O
Gel ganz weifs	am 12. Tage	am 26. Tage
Stillstand in der Entwässerung angenähert	am 14. Tage bei 2.65 H ₂ O	am 26. Tage bei 3.15 H ₂ O
		unter dem Dampfdruck von 10 mm
Wassergehalt des Gels abnehmend		während 8 Tagen von 3.15—2.8 H ₂ O
	unter dem Dampfdruck von 9 H ₂ O	
Wassergehalt abnehmend	während 4 Tagen von 2.65—2.2 H ₂ O	während 4 Tagen von 2.8—2.2 H ₂ O
Stillstand in der Entwässerung angenähert	bei 2.15 H ₂ O	bei 2.15 H ₂ O
	unter dem Dampfdruck von 8 H ₂ O	
Wassergehalt abnehmend	während 2 Tagen von 2.15—0.8 H ₂ O	während 4 Tagen von 2.15—0.8 H ₂ O

druck der Luft, einem Wassergehalt von 2.2 Mol. H₂O. Dieser Gehalt entspricht einem Knickpunkt mit 0.2 Mol. H₂O mehr als der TSCHERMAK'sche Knickpunkt von 2 H₂O, nämlich 39.75% statt 37.5%. Ausserdem wird dieser Gel ebenso wenig wie der Gel B, der aus SiCl₄ bereitet war, bei der Entwässerung wieder durchsichtig; die Opakheit ist, bei einem Wassergehalt von 1 Mol. H₂O und darunter, etwas weniger trübe. Der Gel bleibt jedoch undurchsichtig. Die Beweglichkeit ist also gering geblieben.

Die Beobachtungen über das Entstehen und die Vermehrung der Mikrohöhlen bei der Entwässerung nach dem Umschlag unter

Tabelle 9.

Beobachtung der Mikroporen bei abnehmendem Dampfdruck nach Tränkung des Gels in Wasser.

Dampfdruck in mm	Wassergehalt in H ₂ O	Gel A ₅ (I)	Gel A ₅ (II)
10.5	4.7		eine einzelne Luftblase entweicht
10	2.8		spärlich Luftblasen, wovon einzelne entschlüpfen
10	2.7	einzelne kleine Luftblasen, keine entschlüpfen	
9	2.3		von allen Seiten erscheinen Luftblasen, die wachsen, viele entschlüpfen
9	2.1	mehr Luftblasen erscheinen	Entwicklung von Luftblasen von allen Seiten
8	0.8	viele wachs. Luftblasen die an den Seiten entschlüpfen	Bombardement von riesenartig wachsenden Luftblasen
6	0.5	Bombardement von wachsenden und entschlüpfenden Luftblasen	ebenso

abnehmenden Dampfdrucken sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Wir können jetzt wohl den Schluss machen, dass die früher von mir untersuchten modifizierten Gels A₃, A₅, A₇, welche langsam entwässert und älter geworden waren, und damals höhere und früher eintretende Umschlagpunkte gezeigt haben, einen Übergang bildeten vom Gel A₁ zum Gel B.

§ IV. Die Untersuchungen von Rinne und Cornu.

F. RINNE zu Kiel hat beobachtet, dass gewisse zeolithische Silikate nach ihrer Zersetzung durch Salzsäure Hydrogels von SiO₂ geben, die noch Polarisationserscheinungen unter dem Mikroskop zeigen, und hat die Frage gestellt, inwieweit diese Erscheinungen mit der chemischen Verbindung des Silikats im Zusammenhang stehen. Denn dadurch wäre ein Grund zu finden, um aus dem Wassergehalt eines solchen Gels, insoweit sein Wasser stark ge-

bunden wäre, ein wahres Hydrat der Kieselsäure abzuleiten, und aus diesem Hydrat wieder eine chemische Formel des betreffenden Silikats.

Nun fand RINNE¹ zwar bei einigen zeolithischen Silikaten, wie Natrolith und Analcim (ich nenne diese Silikate *a*), daß der daraus durch Salzsäure abgeschiedene Gel keine optischen Erscheinungen ergibt, sondern isotrop ist, und daß die Spaltblättchen oder Schliffen einen formlosen Schleim bilden. Dagegen geben andere zeolithische Silikate wie Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom (ich nenne sie *b*) durch Zersetzung mit Salzsäure eine pulverförmige Kieselsäure, welche Polarisationserscheinungen zeigt. Sie müssen dafür am besten gleich nach der Zersetzung mit Salzsäure untersucht werden. Wieder andere zeolithische Silicate, wie Philipsit, Chabazit (*c*), bilden einen Übergang von den Silikaten *a* nach den Silikaten *b*. Der Zusammenhang der Gels ist am losesten bei *a*, so daß er ganz verfließt; sie ist bei *b* merklich haltbarer, so daß der Gel erhitzt werden kann, selbst bis zur Glühhitze, ohne daß der Zusammenhang ganz verloren geht. Enthält der Gel jedoch nach einer Abscheidung mit Salzsäure noch viel Wasser, dann ist die Polarisationserscheinung sehr schwach und erscheint besser nach dem Glühen.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Polarisationserscheinungen nur optische Anomalien sind, und daß der Hydrogel von Kieselsäure isotrop ist und aus sich selbst keine doppelte Brechung erzeugt. Glas wird durch Drücken und Ziehen auch doppeltbrechend. Der molekulare Zusammenhang der Teilchen kann in isomorphen Gemischen Spannungen und daher Polarisationserscheinungen hervorrufen. Die Hydrogels *b* können, wie RINNE selbst aussagt, als Pseudomorphosen betrachtet werden, welche noch eine Struktur zeigen, die für optische Richtungs differenzen maßgebend ist. Die optischen Eigenschaften des durch Salzsäure abgeschiedenen Gels können nach RINNE auf diese Weise auf einen gewissen Zusammenhang mit dem ursprünglichen Silikat weisen oder wenigstens daran erinnern. Man kann doch nicht annehmen, daß noch Reste des Silikats in dem Gel sind, welche die optischen Erscheinungen hervorbringen.

Nach RINNE hat CORNU¹ die Kontraktionsfiguren der Kieselsäure studiert, welche sich bei der Einwirkung von Säuren auf Zeolithen bilden. Er findet diese Kieselsäure isotrop. Das Ent-

¹ Centrbl. f. Mineral. usw. 1902, 594.

stehen der Kontraktionsfiguren ist abhängig von der Konzentration der Säure und von der Zeitdauer der Einwirkung. Sie können die Entstehung von regelmäßigen Kontraktionsrissen verursachen. Diese Risse lassen in ihren Symmetrieverhältnissen einen Zusammenhang mit dem Krystallsysteme des Minerals erkennen. Sie gehen parallel an bestimmten (vorhandenen oder möglichen) Flächen des Minerals. Der Krystallbau wird durch die Einwirkung der Säure nicht völlig zerstört, sondern nur gelockert. Das Erstehen der Figuren erfolgt durch die Auslösung von Spannungen, hervorgerufen durch den Substanzverlust des Minerals bei der Behandlung mit Säuren, als auch zufolge des Wasserverlustes beim Eintrocknen der Kieselsäure Häute.

Es kommt mir also vor, daß diese optischen Erscheinungen von RINNE und CORNU noch keine Stütze sind für die Hypothese, daß die Formel des Gels seinem Wassergehalt nach, mit der Formel des Silikats übereinkommt.

§ V. Zusammenfassung.

Auf Begründung der früher und jetzt mitgeteilten Untersuchung meine ich die folgende Vorstellung (oder das folgende **Bild**) von dem Prozeß der Entwässerung und Wiederwässerung der Hydrogels, namentlich der Kieselsäure, geben zu können.

Der Unterschied zwischen einer wahren Lösung (1.), einem Sol (2.) und einem Gel (3.), bringe ich hier noch einmal kurz in Erinnerung.

1. Eine wahre Lösung besteht nur aus einer flüssigen Phase und ist homogen.

2. Ein Sol ist heterogen und besteht aus zwei flüssigen Phasen; er ist ein ziemlich durchscheinendes Gemisch von beiden Phasen, welche meistens (wenn nicht immer) in Flüssigkeit (Liquidität) verschieden sind und ein verschiedenes lichtbrechendes Vermögen besitzen. Ein Sol opalisiert und erzeugt die bekannte Erscheinung von TYNDALL. Die zweite flüssige Phase kann größere und dem festen Zustand etwas näher stehende Teilchen bilden, welche je nachdem mehr opalisieren.

3. Ein Gel ist stärker heterogen als ein Sol. Er entsteht auf einmal durch die Abscheidung eines miszellären Gewebes im Sol.¹ Die zwei Phasen sind dann noch mehr auseinander getrennt als im

¹ Die Formelemente des Gewebes nenne ich nach NÄGELI Miszellen.

Sol und die Opaleszenz ist stärker geworden, obgleich das Ganze bei durchfallendem Lichte noch durchscheinend geblieben ist. Die grössere Abscheidung der beiden Phasen bildet die Gerinnung oder Koagulation des Sols zu einem Gel. Zwischen dem Gewebe ist Sol eingeschlossen, welcher Sol wahrscheinlich weniger von der kolloidalen Substanz kolloidal gelöst hält, als der erste Sol. Je nachdem die wahre Lösung, woraus der Sol und später der Gel sich gebildet hat, konzentrierter gewesen ist, sind die Mizellen des Gewebes grösser, weniger flüssig und ist das Ganze weniger durchsichtig und stärker opalisierend.

Die Schlüsse der Untersuchungen sind weiter die folgenden:

1. Die Entwässerung des Hydrogels zeigt zwei sehr merkwürdige Erscheinungen, nämlich eine Trübung des Gelgewebes und das wieder Verschwinden dieser Trübung, und zweitens das Entstehen von Mikrohöhlen in diesem Gewebe, beide in einem gewissen Stadium der Entwässerung.

2. Das Wasser ist in den Gels nicht chemisch, sondern physisch gebunden. Damit stimmt der Lauf der Entwässerungskurven derselben, die keine Sprünge im Wassergehalt und im Dampfdruck ausweisen, sondern einen kontinuierlichen Gang besitzen. Die Geschwindigkeit, womit das Wasser aus dem Gel verdampft, ist (*ceteris paribus* was die Masse und die Oberfläche anbetrifft) 1. von der Kraft abhängig, womit das Wasser von den kolloidal gelösten Solteilen und von den kolloidalen Gelteilen gebunden ist, 2. von dem Dampfdruck, worunter der Gel entwässert wird. Der Gang der Verdampfung des Gelwassers entlang der Entwässerungskurve (siehe die Bemerkung auf S. 11 u. 13) ist die folgende:

In der ersten Periode verdampft das lose auf dem Gel liegende Wasser schnell, weil die Anziehung des Gels auf dieses Wasser noch Null oder noch höchst gering ist. In der zweiten Periode geschieht die Verdampfung mit einer regelmässig langsam abnehmenden Geschwindigkeit, weil das Wasser kontinuierlich stärker gebunden wird. In der dritten Periode findet sie mit einer stärker abnehmenden Geschwindigkeit statt und nähert in der vierten Periode dem Stillstand.

3. Der Gel schrumpft bei der Verdampfung sehr bedeutend ein. Mit der physischen (nicht chemischen) Gebundenheit des Wassers stimmt auch überein die Grenze des Wassergehaltes, wobei die Einschrumpfung aufhört. Sie ist abhängig vom Dampfdruck, wobei die Entwässerung stattfindet.

4. Wenn die Einschrumpfung aufgehört hat oder wenigstens sich derselben nähert, entstehen Mikroporen und Mikrokanäle im Gewebe. Diese Poren und kapillären Kanälchen absorbieren und verdichten den Wasserdampf der Luft oder von anderen Gasen. Diese Bildung dauert fort vom Ende der Einschrumpfung bis zum Ende der Entwässerung über Schwefelsäure.

Das sämtliche Volum der Poren ist sehr groß und kann die Hälfte oder noch mehr des Gelvolums betragen.

5. Die Gels können bei ihrer Entwässerung eine zweite Gerinnung oder Gelatinierung erfahren, welche ich Umschlag genannt habe. Eine weiße Trübung entsteht in dem hell durchsichtigen, nur noch opalisierenden Gel. Sie fängt an einer oder an mehreren Stellen an, und verbreitet sich allmählich über den ganzen Gel; sie bildet ein neues Gelgewebe, das grober ist und dem festen Zustand näher steht. Dieses Gewebe schließt einen neuen Sol ein, der wahrscheinlich zuerst ärmer an kolloidal gelöster Kieselsäure ist, als der frühere Sol. Der neue Sol verdampft hernach von dem Umschlagpunkte ab bis zur ganzen Entwässerung über Schwefelsäure. Die Erscheinung des Umschlages ist eine labile; sie kann einige Zeit ausbleiben durch Ursachen, die wir noch nicht kennen.

6. Die Sols und Gels erfahren jedoch Modifikationen in ihrem Bau durch verschiedene Ursachen: 1. die Art der Bereitung (aus mehr oder weniger konzentrierten Lösungen der Kieselsäure und aus verschiedenen chemischen Verbindungen des Siliciums), 2. die größere oder kleinere Geschwindigkeit der Entwässerung, 3. die Zeit und 4. die Hitze. Diese Modifikationen verraten sich durch die Änderungen der Eigenschaften der Gels, namentlich bei der Entwässerung.

7. Der Gel A_1 , aus einer sehr verdünnten Lösung von Wasserglas bereitet und schnell entwässert, hat die geringste Modifikation erfahren; er ist sehr dünn und hat ein feines Gewebe. Der Umschlag ist am niedrigsten, wenn der Wassergehalt und der Dampfdruck 2—1.5 Mol. H_2O und 7—4.5 mm betragen.

8. Die Einschrumpfung der Gels A_1 hört erst auf beim Umschlag. Das Gelvolum wird dann konstant und ein Knickpunkt tritt auf. Die Trübung nimmt zu vorbei dem Punkte O, aber verschwindet wieder beim Punkte O_1 , so daß in O_1 (beim Gehalt von $\pm 1 H_2O$ und beim Dampfdruck von $\pm 5 H_2O$) der Gel wieder durchsichtig und glasartig ist.

9. In den modifizierten Gels (*B* und *C* genannt) tritt, je nach der Gröfse der Modifikation, der Umschlag schon bei einem höheren Wassergehalt und einem höheren Dampfdruck, also früher auf als bei A_1 ; das Kurvenstück OO_1 wird länger. Auch die Mikroporen und Mikrokanäle werden je nachdem geräumiger, die darin absorbierte Luft wird weniger verdichtet; das Gesamtvolum der Poren wird gröfser. Die Einschrumpfung dauert nach dem Umschlage noch einige Zeit fort, so dafs das Aufhören der Einschrumpfung nicht zusammenfällt mit dem Umschlag, aber später einfällt. Dieses wird am besten beobachtet bei A_5 , also bei einer Lösung, die fünfmal konzentrierter ist als A_1 und die 17 Jahre alt geworden und nachher langsam entwässert war.¹ Beim Punkt O_1 wurde dieser stark modifizierte Gel nicht wieder durchsichtig, sondern blieb trübe.

10. Weil die Verbindung der Gels mit dem Wasser keine chemische, sondern als eine Absorptionsverbindung zu betrachten ist, so ist die Entwässerung durch Verdampfung und die Wiederwässerung derselben durch Absorption von Wasserdampf eine Wirkung der Oberfläche des Miszellengewebes. Die Entwässerung und Wiederwässerung sind daher von dem Dampfdruck dabei kontinuierlich abhängig 1. von dem veränderlichen Bau des Gelgewebes, 2. von dem Dampfdruck bei der Entwässerung durch Verdampfung und bei der Wiederwässerung durch Absorption des Wasserdampfes. Nur am Umschlagpunkt oder am Stillstande der Verdampfung kommt ein Sprung in der Entwässerung vor, welcher jedoch auch mit dem Dampfdruck kontinuierlich variiert. Das hat sich alles bewährt bei allen untersuchten Gels, z. B. dem frischen Gel A_1 ,² den modifizierten Gels, namentlich A_5 (15 Jahre alt),³ und dem aus $SiCl_4$ bereiteten, am meisten modifizierten Gel *B*.⁴

Der Dampfdruck variierte bei den Versuchen zwischen weiten

¹ Ja, es kann vorkommen, dafs der Umschlag ausbleibt, und der Gel kontinuierlich übergeht zu einem hellen Gel, bis zu der gänzlichen Entwässerung.

Bei der Entwässerung von A_5 und A_7 zeigte sich bei der früheren Untersuchung ein Umschlag im Punkte Z_2 bei der Wiederwässerung, aber war wieder verschwunden bei Z_3 . Diese Gels waren damals noch nicht alt genug geworden; die Modifikation war noch nicht stark genug gewesen, um das wieder durchscheinend werden zu verhüten.

² Siehe S. 3.

³ Siehe S. 15.

⁴ Siehe S. 13.

Grenzen, von 12.7 mm (gesättigter Wasserdampf) bis 0 mm. Zwischen den Umschlagpunkten, dem Punkt, wobei die Entwässerung stark abnahm und wobei der Stillstand der Entwässerung angenähert wurde, liegen die Knickpunkte nach TSCHERMAK. Diese sind also sehr variabel und gar keine festen Punkte.¹

11. Aus den Beobachtungen bei den Gels **A**, **B** und **C** läßt sich ableiten:

Der Umschlag und die Porenbildung sind zwei voneinander unabhängige Erscheinungen.

Der Umschlag hat in A_1 statt, indem noch keine Poren da sind, und nimmt zu einem Maximum zu, in dem die Porenbildung noch nicht groß ist. Der Umschlag verschwindet bei A_1 und auch bei **C** (wenn wenigstens die Modifikation nicht so groß geworden, wie es der Fall ist bei A_5) (17 Jahre alt), in dem die Zahl der Poren noch zunimmt. Wenn die Einschrumpfung an einem Punkt der Entwässerung einst nicht aufhörte, so würden keine Poren sich bilden. Außerdem, wenn die Poren beim Durchsichtigwerden des Gels in O_1 keine Trübung verursachen, dann können sie das auch nicht zwischen **O** und O_1 .

12. Erklärung der Trübung mit und ohne die Poren.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Anwesenheit von kleinen Luftblasen in einer übrigens durchsichtigen Substanz dieser ein trübes Ansehen gibt. Die Porosität kann jedoch in den Gels nicht die Ursache der Trübung sein, denn beide Erscheinungen sind nach den obigen Beobachtungen unabhängig voneinander. Die Poren erzeugen keine Trübung, allein der Umschlag tut das.

Nach meiner Ansicht kann man das nur durch die Annahme erklären, daß die Poren oder kapillären Kanälchen, womit der Gel wie ein Schwamm ausgefüllt ist, Abmessungen besitzen, die merklich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes. Denn in diesem Falle erzeugt der Unterschied in Lichtbrechungsvermögen zwischen der Micellensubstanz und der Luft keine sichtbare Erscheinung.

Die Trübe beim Umschlag muß also der zweiten Gerinnung oder Koagulation zugeschrieben werden; also die Bildung eines neuen gröberen oder festeren Miszellengewebes, das noch Flüssigkeit enthält. Denn bei der zweiten Gerinnung scheidet sich ein

¹ TSCHERMAK entwässerte in gewöhnlicher Luft. Dieser Luftdruck kann wechseln zwischen 10 und 6 Min.

neuer Gel ab und ein neuer Sol, dessen Flüssigkeit die entstandenen Hohlräume im neuen Gel ausfüllt. Weil nun in dem frischen Gel von **A** die Trübheit zwischen O und O_1 verschwindet, indem diese Flüssigkeit verdampft, und weil der Gel danach homogen wird, so muß eine Zusammenfließung der festen Gelteilchen, um die Hohlräume hin, davon die Ursache sein. Die verdichtete Luft, welche in diesen Hohlräumen eingeschlossen ist, muß das Verschwinden derselben verhindern.

Also müssen die festen Teilchen der neuen Mischzellen noch Beweglichkeit genug besitzen, um bei der Verdampfung des zweiten Sols noch zusammenfließen zu können.

Ogleich wir die Ursache dieser Beweglichkeit nicht näher erklären können, so ist sie doch auch bei festen Körpern eine genügend bekannte Erscheinung. Sie wird beobachtet bei Phosphor, Blei, bei Zinn und anderen Metallen oder Legierungen, bei Glas, unter Druck, Erwärmung usw. Wenn dann auch diese Zusammenfließung noch viel Rätselhaftes hat, so ist es doch gewiß, daß sie bestehen muß und beim frischen schnellentwässerten Gel **A**, viel größer ist, als bei den modifizierten Gels.

Um so weniger diese Modifikation beträgt und der Gel also schwächer heterogen ist, um so beweglicher ist er. Das erklärt den Fall, worin der Gel keinen oder fast keinen Umschlag bei seiner Entwässerung zeigt. Der ursprüngliche Gel geht dann mit seinen Poren ohne Diskontinuität in den durchscheinenden Glaszustand über.

Leiden, 26. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1909.

Über das Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Von

WILHELM PRANDTL und PAUL BORINSKI.

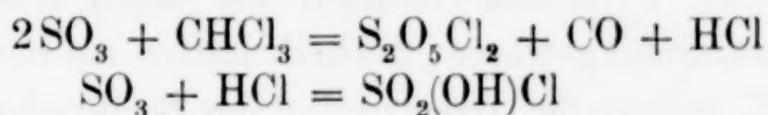
Wir sind seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung des Pyrosulfurylchlorids auf Selen und Tellur zu studieren, und waren deshalb genötigt, uns größere Mengen dieses Stoffes in ganz reinem Zustande herzustellen. Es existieren zwar viele Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids, aber sie enthalten so viele Widersprüche — so vor allem die über den Siedepunkt und die Dampfdichte —, daß es schwer ist, sich ein richtiges Urteil über den Wert der einzelnen Angaben zu bilden. Wir beobachteten ferner bei unseren ersten Versuchen mit Pyrosulfurylchlorid Erscheinungen, welche mit den meisten der bisherigen Angaben in völligem Einklang standen; wir mußten aber die Erfahrung machen, daß unsere Beobachtungen sich ebenso wie jene Angaben auf ein unreines Produkt bezogen, das allerdings leicht ein reines Präparat vortäuschen konnte. Wir sahen uns deshalb veranlaßt, uns eingehender mit der Darstellung und den Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids zu beschäftigen, als wir ursprünglich beabsichtigt hatten. Wir erkannten dabei, daß von den Forschern, die bisher das Pyrosulfurylchlorid beschrieben haben, anscheinend nur KONOWALOFF ein wirklich reines Präparat in Händen hatte, daß sich dagegen alle anderen Angaben, so besonders die genauen Messungen THORPES,¹ auf ein Pyrosulfurylchlorid beziehen, das mehr oder weniger stark mit Sulfurylhydroxylchlorid, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, verunreinigt war. Die Schwierigkeit, Gemenge von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid zu trennen und das eigentümliche Verhalten dieser Gemenge bei der fraktionierten Destillation ist die Ursache

¹ On the relation between the molecular weights of substances and their specific gravities when in the liquid state, *Journ. Chem. Soc.* **37** (1880), 358—361.

aller Widersprüche in den Angaben über den Siedepunkt des Pyrosulfurylchlorids. Es ist uns gelungen, eine neue, einfache Methode zu finden, derartige Gemenge zu trennen bzw. das reine Pyrosulfurylchlorid daraus zu isolieren. Mit dem reinen Präparat haben wir dann das spezifische Gewicht, den Siedepunkt und die Dampfdichte von neuem bestimmt.

Geschichtliches.

Das Pyrosulfurylchlorid wurde zuerst von ROSE¹ erhalten, als er Schwefelsäureanhydrid auf S_2Cl_2 („Chlorschwefel im Minimo“) einwirken liefs: $S_2Cl_2 + 5SO_3 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2$. Er hielt es noch für eine Verbindung von „Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo“ und gab ihm die Formel $SEl_3 + 5S^{\dots}$ bzw. $SCl_6 \cdot 5SO_3$. A. ROSENSTIEHL² stellte Pyrosulfurylchlorid dar, indem er SO_3 auf Natriumchlorid einwirken liefs: $2NaCl + 4SO_3 = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$. Er formuliert die Verbindung bereits als Chlorsubstitutionsprodukt des Schwefelsäureanhydrids, bei den damals gebräuchlichen Atomgewichten als S_2O_5Cl . SCHÜTZENBERGER³ beobachtete die Bildung von Pyrosulfurylchlorid bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Schwefelsäureanhydrid, nach: $2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$, und ARMSTRONG⁴ und PRUDHOMME⁵ ebenfalls bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid, sowie bei der von Hexachloräthan auf Schwefeltrioxyd. Bei der Einwirkung von SO_3 auf Chloroform erhält man nach ARMSTRONG ein bei 139–140° siedendes Gemenge von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid:



Der Bildung des Pyrosulfurylchlorids aus SO_3 und CCl_4 analog ist die von GUSTAVSON⁶ beobachtete Reaktion zwischen SO_3 und Siliciumtetrachlorid. — MICHAELIS⁷ fand, dafs Pyrosulfurylchlorid sich

¹ Pogg. Ann. Phys. 44 (1838), 291; Berzelius' Jahresber. 19 (1840), 201.

² Compt. rend. 53 (1861), 658.

³ Compt. rend. 69 (1869), 352; J. B. 1869, 209.

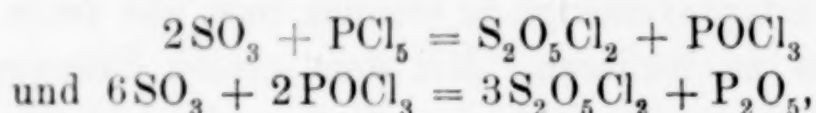
⁴ Ber. 2 (1869), 712; 3 (1870), 730; Journ. prakt. Chem. [2] 1 (1870), 244; J. B. 1870, 397.

⁵ Compt. rend. 70 (1870), 1137.

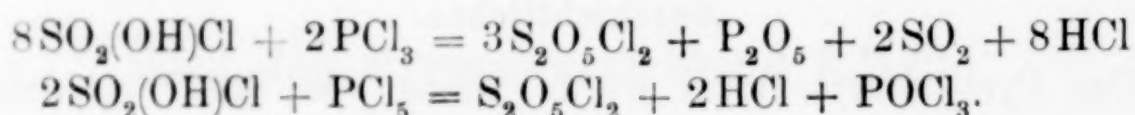
⁶ Ber. 5 (1872), 332.

⁷ Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw. 6 (1871), 235. 292; 7 (1872), 110; J. B. 1871, 247.

bildet bei der Chlorierung von Schwefeltrioxyd mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxytrichlorid, nach:



ferner bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Sulfurylhydroxylchlorid, nach:



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäuremonohydrat erhält man ein durch fraktionierte Destillation trennbares Gemenge von $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Die Chlorierung von Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure oder von Sulfaten zu Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , gelingt nach MICHAELIS nicht. — Über die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids entspann sich ein Streit zwischen J. OGIER¹ und D. KONOWALOFF.² Ersterer hatte bei einem genau nach den Angaben ROSES dargestellten Pyrosulfurylchlorid die Dampfdichte unterhalb 200° im Mittel zu 3.72 gefunden, während sie nach der Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 7.4 betragen sollte; dabei konnte er keine Dissoziation des $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ beobachten. Demgegenüber fand KONOWALOFF nicht nur, daß reines, aus Schwefelsäureanhydrid und Kohlenstofftetrachlorid dargestelltes Pyrosulfurylchlorid einen höheren Siedepunkt besitzt, als alle früheren Forscher angegeben, sondern auch, daß dessen Dampfdichte normal ist und ca. 7.4 beträgt. OGIERs und der früheren Forscher Pyrosulfurylchlorid sei stark mit Sulfurylhydroxylchlorid verunreinigt gewesen; deshalb hätten sie einen niedrigeren Siedepunkt und, infolge der Dissoziation des Sulfurylhydroxylchlorids beim Verdampfen, zu niedrige Werte für die Dampfdichte gefunden. Der Streit blieb unentschieden, da einerseits OGIER seine Beobachtungen aufrecht erhielt und für die Reinheit seines Präparates eintrat, andererseits die Resultate gleichzeitiger und späterer Untersuchungen von K. HEUMANN und P. KÖCHLIN³ sowie von BESSON⁴ sich mehr den Angaben OGIERs, als denen von KONOWALOFF nähern. Letzterer sowie G. BILLITZ und K. HEUMANN⁵ zeigten ferner noch,

¹ *Compt. rend.* **94** (1882), 82; **96** (1883), 66. 646. 648.

² *Compt. rend.* **95** (1882), 1284; **96** (1883), 1059. 1146.

³ *Ber.* **16** (1883), 479.

⁴ *Compt. rend.* **124** (1897), 401.

⁵ *Ber.* **16** (1883), 483.

dafs man Sulfurylhydroxylchlorid durch Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Pyrosulfurylchlorid überführen kann, und dafs umgekehrt Pyrosulfurylchlorid mit wenig Wasser in Sulfurylhydroxylchlorid übergeht. Die Synthese des Pyrosulfurylchlorids aus SO_3 und SO_2Cl_2 , oder aus SO_2 , SO_3 und Cl_2 gelang HEUMANN und KÖCHLIN¹ nicht, dagegen soll es sich nach CH. MOUREU² aus Thionylchlorid und Schwefelsäure bilden, nach: $3\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2 + 4\text{HCl} + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

In der folgenden Tabelle sind die Angaben der oben genannten Forscher über die charakteristischen Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids zusammengestellt:

Beobachter	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Dampfdichte	Verhalten an der Luft und gegen Wasser
ROSE 1838	+145°	1.818 bei 16°	4.329 bis 4.586	raucht an der Luft schwächer als SO_3
ROSENSTIEHL 1861	145—150°	1.762	3.76	wird durch Wasser mit Geräusch zers.
SCHÜTZENBERGER 1869	130°			raucht an der Luft stark u. wird durch W. augenblicklich in HCl und H_2SO_4 zersetzt
ARMSTRONG 1870	141—145° (unkorr.)		5.66	raucht an der Luft u. zers. sich mit W. langs.
MICHAELIS 1871	146° (korr.)	1.819 bei 18°		zers. sich mit W. langs. und ohne Geräusch
THORPE 1880	139.59 (korr.)	1.85846 bei 0° bzw. auf W. von 4°		
OGIER 1882	140.5 (korr.)		3.72	wird durch W. u. verd. KOH langsam zersetzt
KONOWALOFF 1882	153° b. 752 mm 152.5° bei 740 mm	1.872 bei 0°	7.3	wird durch W. sehr langs. zersetzt u. raucht an der Luft
HEUMANN u. KÖCHLIN 1883	145—147°		5.84 bei 184° 4.77 „ 212° 2.57 „ 442°	
BESSON 1897	142—143° bei 765 mm [53° b. 15 mm]			

¹ Ber. 16 (1883), 479.

² Compt. rend. 119 (1894), 337; Chem. Centrbl. 1894 II, 510.

Darstellung des reinen Pyrosulfurylchlorids.

Als bequemste Methode zur Darstellung von Pyrosulfurylchlorid wählten wir seine Bildung bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Schwefelsäureanhydrid. Das käufliche MERCKsche Anhydrid wurde unter gelindem Erwärmen in überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die braune Lösung wurde solange erwärmt, bis die Phosgenentwicklung nachliefs, und dann fraktioniert destilliert, wobei die Temperatur sehr langsam gesteigert wurde: zuerst entwich das noch gelöste Phosgen, dann bei ca. 50° unverändertes Schwefelsäureanhydrid, bei ca. 75° destillierte das überschüssige Kohlenstofftetrachlorid ab und bei weiterem Erhitzen stieg die Temperatur plötzlich über 100° . Das zwischen 120 und 160° übergehende Destillat wurde getrennt aufgefangen und dann wiederholt sehr langsam fraktioniert destilliert. Es zerfiel daher in zwei scharf getrennte Anteile: der erste ging nach wiederholter Destillation unter 720 mm Druck scharf und konstant bei 137° (korr.) über, der zweite bei $150.7\text{--}150.9^{\circ}$ (korr.) Die höher siedende Fraktion (II) rauchte an der Luft fast gar nicht, die niedriger (I) siedende etwas stärker; mit Wasser reagierten beide sehr langsam. Die Fraktion I färbte sich beim Eintragen von gepulvertem Tellur bei gewöhnlicher Temperatur schön kirschrot, mit Selen tiefdunkelgrün; Fraktion II blieb mit Selen und Tellur farblos. Die Analyse der beiden Flüssigkeiten ergab folgende Resultate:

Fraktion I. a) Angew. Subst. 3.3305 g; gef. 7.1601 g BaSO_4 . — Angew. Subst. 1.1120 g; gef. 1.4491 g AgCl .

b) (Andere Darstellung.) Angew. Subst. 2.6525 g; gef. 3.4531 g AgCl und 5.6982 g BaSO_4 .

Fraktion II. a) Angew. Subst. 1.5566 g; gef. 3.3790 g BaSO_4 . — Angew. Subst. 0.6205 g; gef. 0.8312 g AgCl .

b) (Andere Darstellung.) Angew. Subst. 0.8433 g; gef. 1.8325 g BaSO_4 und 1.1240 g AgCl .

	Berechnet		I. Frakt. (Sdp. 137°)		II. Frakt. (Sdp. 150.7°)		Ber. für
		%	a)	b)	a)	b)	$\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$
2 S	64.12	29.82	29.52	29.50	29.81	29.84	27.51
2 Cl	70.90	32.97	32.22	32.19	33.12	32.95	30.43
5 O	80.00	37.21	—	—	—	—	—
$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	215.02	100.00					

Da beide Flüssigkeiten sehr nahe die Zusammensetzung des Pyrosulfurylchlorids zeigten, da sie bei mehrfach wiederholten Versuchen, ferner auch bei der Darstellung von Pyrosulfurylchlorid aus

S_2Cl_2 und SO_3 nach ROSE erhalten wurden, und da sich schliesslich ihre Siedepunkte auch nach der Destillation unter vermindertem Druck nicht änderten, glaubten wir anfangs, es mit zwei isomeren Pyrosulfurylchloriden zu tun zu haben. Es zeigte sich aber bei sehr häufiger Wiederholung der Versuche, dass die bei 150.7° siedende Flüssigkeit stets genau die Zusammensetzung $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ hatte, während die Schwefel- und Chlorgehalte der bei 137° siedenden Flüssigkeit stets um die gleichen Beträge niedriger waren, als diese Formel verlangt. Letztere Flüssigkeit musste also noch einen Bestandteil enthalten und dies konnte nur Wasser bzw. Sulfurylhydroxylchlorid sein. Freilich sollte man erwarten, dass ein Gemenge von Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkte 150° und Sulfurylhydroxylchlorid, dessen Siedepunkt zu $153\text{--}158^\circ$ angegeben wird, über 150° siedet. Wir fanden aber die Angabe KONOWALOFFS¹ bestätigt, dass man bei der Destillation eines Gemisches von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid ein Destillat erhält, das niedriger siedet als jede der beiden Komponenten, und zwar bei $137\text{--}138^\circ$ unter 720 mm Druck, also bei der Siedetemperatur unserer niedriger siedenden Fraktion. Nach unseren Analysen ist die Zusammensetzung dieses Destillates $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + 2\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (berechnet: 29.33% S und 32.43% Cl) oder $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + 3\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (berechnet: 29.47% S und 32.58% Cl). Gefunden wurden darin 29.31% S und 32.29% Cl. Dieses Gemenge lässt sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen. Bei sehr häufiger Destillation erhält man zwar immer mehr einer höher siedenden, an Pyrosulfurylchlorid reicheren Flüssigkeit, da das Sulfurylhydroxylchlorid beim Sieden allmählich in SO_3 und HCl zerfällt; dieser Zerfall geht aber so langsam vor sich, dass er praktisch nur von geringem Nutzen für die Trennung ist.

Der Gehalt des Pyrosulfurylchlorids an Sulfurylhydroxylchlorid ist bedingt durch den Gehalt des käuflichen Schwefelsäureanhydrids an Hydrat bzw. Pyroschwefelsäure: $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2 + \text{CCl}_4 = 2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{COCl}_2$. Um von vornherein reines Pyrosulfurylchlorid in guter Ausbeute zu erhalten, muss man also, wie dies auch KONOWALOFF tat, vollständig hydratfreies Schwefelsäureanhydrid anwenden und bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit arbeiten. Da diese Bedingungen schwer zu erfüllen sind, wurde von verschiedenen Forschern versucht, das Sulfurylhydroxylchlorid, das durch Destillation nicht entfernt werden kann, auf chemischem Wege zu zerstören bzw. in Pyro-

¹ *Compt. rend.* 95 (1882), 1284.

sulfurylchlorid umzuwandeln. Nach KONOWALOFF steigt der Siedepunkt eines bei 139.3° siedenden Gemenges von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid beim Destillieren mit einer großen Menge Phosphorpentoxyd allmählich auf $152-153^{\circ}$, den Siedepunkt des reinen Pyrosulfurylchlorids an. Auch OGIER, sowie BILLITZ und HEUMANM fraktionierten das rohe Pyrosulfurylchlorid unter Zusatz von Phosphorpentoxyd; nach unseren Erfahrungen führt aber diese Methode selbst bei Anwendung von viel Phosphorpentoxyd nur langsam und unvollständig zum Ziele. Dafür sprechen auch die von den letztgenannten Forschern angegebenen Siedepunkte des „reinen“ Pyrosulfurylchlorids, 140.5° und $145-147^{\circ}$. BESSON empfiehlt, das Sulfurylhydroxylchlorid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid zu entfernen, nach der von MICHAELIS entdeckten Reaktion: $2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$. Der von BESSON für das Pyrosulfurylchlorid angegebene Siedepunkt von $142-143^{\circ}$ spricht aber gegen diese Methode.

Viel einfacher und rascher und dabei vollständig führt die von uns ausgearbeitete Methode zum Ziele, die allerdings den eben geschilderten direkt entgegengesetzt ist. Wir behandeln nämlich das rohe Pyrosulfurylchlorid statt mit wasserentziehenden Mitteln direkt mit Wasser; Sulfurylhydroxylchlorid wird durch Wasser sofort und explosionsartig in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff zerlegt, während Pyrosulfurylchlorid in der Kälte gegen Wasser sehr beständig ist.¹

Das rohe, bei $137-140^{\circ}$ siedende Pyrosulfurylchlorid wurde in einem Rundkolben mittels einer Kältemischung stark gekühlt; dann wurden in die Flüssigkeit unter stetem Umschütteln und Kühlen kleine Eisstückchen eingeworfen: unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung verschwinden sie rasch, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit in zwei Schichten teilt. Man hört mit dem Eintragen von Eis auf, sobald die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt. Nach einigem Stehen gießt man die kalte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter; wenn sich die beiden Schichten gesondert haben, läßt man die schwerere untere, welche aus Pyrosulfurylchlorid besteht, in einen Fraktionierkolben abfließen. Die obere besteht aus konzentrierter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen Pyrosulfurylchlorid.² Das Pyrosulfurylchlorid wird der fraktionierten Destil-

¹ Weiteres über das Verhalten des Pyrosulfurylchlorids gegen Wasser siehe S. 32.

² Wenn nur wenig Schwefelsäure gebildet wurde und die beiden Flüssigkeiten sich schlecht voneinander trennen, so kann man dem Gemisch konz.

lation unterworfen (zweckmäÙsig, aber nicht notwendig ist es dabei, daÙ man etwas Phosphorpentoxyd in den Fraktionierkolben wirft). Zuerst entweicht viel gelöster Chlorwasserstoff, dann geht zwischen 136 und 148° ein geringer Vorlauf über, die Hauptmenge destilliert unter 720 mm Druck bei 150° und erwies sich bei der Analyse als reines Pyrosulfurylchlorid. (Gefunden: 29.83% S und 32.96% Cl; berechnet: 29.82% S und 32.97% Cl). 480 g rohes Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkt 136.5° gaben nach dieser Behandlung 26 g Vorlauf vom Siedepunkte 136–148° und 342 g Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkt 150°.

Eigenschaften des reinen Pyrosulfurylchlorids.

Das Pyrosulfurylchlorid ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft kaum raucht. Unter 730.5 mm Druck siedet sie bei 150.7° (korr.) Ihre Dichte beträgt bei 0° 1.876, bei 18° 1.844.

Als Pyknometer diene ein MeÙskolben von 250 ccm Inhalt. Gewicht des leeren Kolbens: 57.2460 g.

Gewicht des Pyknometers mit $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ bei 0°:	524.8735 g
„ „ „ „ $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ bei 18°:	517.1034 g
„ „ „ „ Wasser von 0°:	306.5424 g
„ „ „ „ Wasser von 18°:	306.5762 g

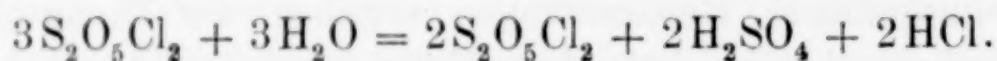
Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach V. MEYER in siedendem Nitrobenzol vorgenommen. Da die Dämpfe des Pyrosulfurylchlorids, wie schon KONOWALOFF fand, mit Wasserdampf unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff reagieren, muß das Verdampfungsgefäß mit vollkommen trockener Luft gefüllt sein. Wir warfen deshalb etwas Phosphorpentoxyd in das Verdampfungsgefäß und erhitzten es längere Zeit damit, ehe das Pyrosulfurylchlorid zur Verdampfung gebracht wurde; die verdrängte Luft wurde über konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Zwei derartig ausgeführte Bestimmungen ergaben die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids in siedendem Nitrobenzol zu 7.15 und 7.27 (berechnet: 7.43). Zwei Bestimmungen, die vorgenommen wurden, ohne daÙ Phosphorpentoxyd in das Verdampfungsgefäß eingeführt wurde, ergaben für die Dampfdichte die niedrigeren Werte 5.94 und 6.32.

Schwefelsäure und nötigenfalls auch etwas Wasser zusetzen, damit eine gute Scheidung stattfindet.

	1. Versuch (mit Phosphorpentoxyd)	2. Versuch	3. Versuch (ohne Phosphorpentoxyd)	4. Versuch
Angewandtes $S_2O_5Cl_2$ in g	0.1449	0.3401	0.2188	0.2759
Dauer der Verdampfung in Min.	15	30	15	25
Gemessenes Luftvolumen in ccm	17.6	40.6	32.0	37.5
Zimmertemperatur in °	15.5	14.0	16.0	13.5
Druck in mm Hg von 0°	718.5	715.5	719.6	720.8
Dampfdichte	7.15	7.27	5.94	6.32

Die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids ist also bei der Siedetemperatur des Nitrobenzols normal; es erleidet bei dieser Temperatur und bei völliger Abwesenheit von Wasserdampf keine Zersetzung. Bei der Destillation des Pyrosulfurylchlorids konnten wir öfters, aber nicht immer, das Auftreten von etwas Chlor — bemerkbar durch den Geruch und eine schwache Gelbfärbung des Destillates — beobachten; die Ursache dieser Zersetzung konnten wir aber nicht ermitteln.

Unsere Befunde bezüglich des Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes und der Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids stimmen mit den Angaben KONOWALOFFS gut überein. Dagegen können wir die Angabe KONOWALOFFS, OGIERS und BILLITZ und HEUMANNs, daß Pyrosulfurylchlorid mit wenig Wasser, auch beim Stehen an feuchter Luft, in Sulfurylhydroxylchlorid übergeht, nicht bestätigen. Wir haben durch Einwirkung von Wasser auf Pyrosulfurylchlorid niemals nennenswerte Mengen von Sulfurylhydroxylchlorid erhalten. Dies ist auch zu erwarten, da Sulfurylhydroxylchlorid mit explosionsartiger Heftigkeit, Pyrosulfurylchlorid aber sehr träge mit Wasser reagiert. Wenn auch zunächst die Reaktion: $S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2SO_2(OH)Cl$ vor sich geht, so wird das gebildete Sulfurylhydroxylchlorid doch augenblicklich weiter zerfallen nach: $SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$, ehe das Wasser Zeit hat, weiter mit Pyrosulfurylchlorid zu reagieren. Die Einwirkung gleicher molekularer Mengen Wasser und Pyrosulfurylchlorid geht deshalb vor sich nach der Gleichung:



60 g $S_2O_5Cl_2$ (1 Mol.) wurden mit 5 g Wasser (1 Mol.) versetzt: das Wasser schwimmt anfangs auf dem Pyrosulfurylchlorid, dann tritt unter mäßiger Wärmeentwicklung der Geruch nach Chlorwasserstoff und etwas Chlor auf. Die Flüssigkeit wurde dann abgekühlt und über Nacht stehen gelassen; sie trennte sich dabei in 2 Schichten, welche zusammen der fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Beim Erwärmen entwich zuerst HCl , während sich die beiden Flüssigkeitsschichten ineinander auflösten; zwischen 140 und 147°

(bei 730 mm Druck) destillierte etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab, während konz. Schwefelsäure im Kolben zurückblieb. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen: I zwischen 140 und 145°, II zwischen 145 und 147°. Beide Teile erwiesen sich als fast reines Pyrosulfurylchlorid, lösten sich in Wasser sehr langsam auf und färbten sich auf Zusatz von Tellur nicht rot,¹ enthielten also nur sehr geringe Mengen Sulfurylhydroxylchlorid.

Es ist für das reine Pyrosulfurylchlorid sehr charakteristisch, daß es sich beim Stehen an feuchter Luft milchig trübt und daß diese Trübung beim Erwärmen verschwindet, um beim darauffolgenden Abkühlen wieder zum Vorschein zu kommen. Die Trübung rührt von Schwefelsäuretröpfchen her, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Pyrosulfurylchlorid nicht löslich sind, wohl aber bei höherer Temperatur.

¹ Sulfurylhydroxylchlorid färbt sich beim Eintragen von gepulvertem Tellur intensiv kirschrot.

München, Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität, im Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1909.

Die Natur der Platin-Bleilegierungen.

Von

N. A. PUSCHIN und P. N. LASCHTSCHENKO.¹

Mit 1 Figur im Text.

Das systematische Studium der chemischen Natur der Platin-Bleilegierungen begann erst im vorigen Jahre. Bis zu dieser Zeit lag nur eine einzelne bestimmte Angabe von BAUER² vor, dem es gelungen war, durch Behandlung einer solchen Legierung mit einem Gemische von Kohlensäure, Luft und Essigsäuredämpfen eine bestimmte Verbindung von der Zusammensetzung PbPt, auf welche die genannten Reagenzien keine Wirkung ausübten, zu isolieren. Das spezifische Gewicht dieser Verbindung ergab sich zu 15.77. Auf die Tatsache übrigens, daß die Platin-Bleilegierungen von der Kohlensäure der Luft leicht angegriffen werden, wurde bereits von ST. CLAIRE-DEVILLE³ hingewiesen. Die Leichtschmelzbarkeit dieser Legierungen ist auch längst bekannt. Man bedient sich derselben bei der Trennung des Platins selbst, wie auch der dasselbe begleitenden Metalle von den beigemengten Gesteinsarten.

Indessen ist die Schmelzkurve dieser Legierungen erst im vorigen Jahre von DOERINCKEL⁴ im Laboratorium von TAMMANN systematisch studiert worden; derselbe untersuchte auch deren Mikrostruktur. Die Schmelzkurve erwies sich bestehend aus fünf Zweigen. Drei dieser Zweige entsprechen nach DOERINCKEL der Existenz dreier Verbindungen, deren einer er in Übereinstimmung mit BAUER die Zusammensetzung PbPt zuschreibt. Die Zusammensetzung der beiden übrigen Verbindungen — deren eine ärmer an

¹ Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

² *Jahresber.* 1870, 380.

³ ST. CLAIRE DEVILLE, *Compt. rend.* 64 (1867), 1098.

⁴ DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 333.

Platin ist, während die andere platinreicher als das Monoplatinid ist —, konnte DOERINCKEL weder nach der Schmelzmethode noch durch das Studium der Mikrostruktur feststellen.

Gleichzeitig mit TAMMANN wurden diese Legierungen auch in unserem Laboratorium¹ nach der Methode der Messung des elektrischen Potentials untersucht, wobei es uns gelang, die Zusammensetzung zweier Verbindungen — des Monoplatinids PbPt und des Halbplatinids Pb₂Pt — festzustellen.

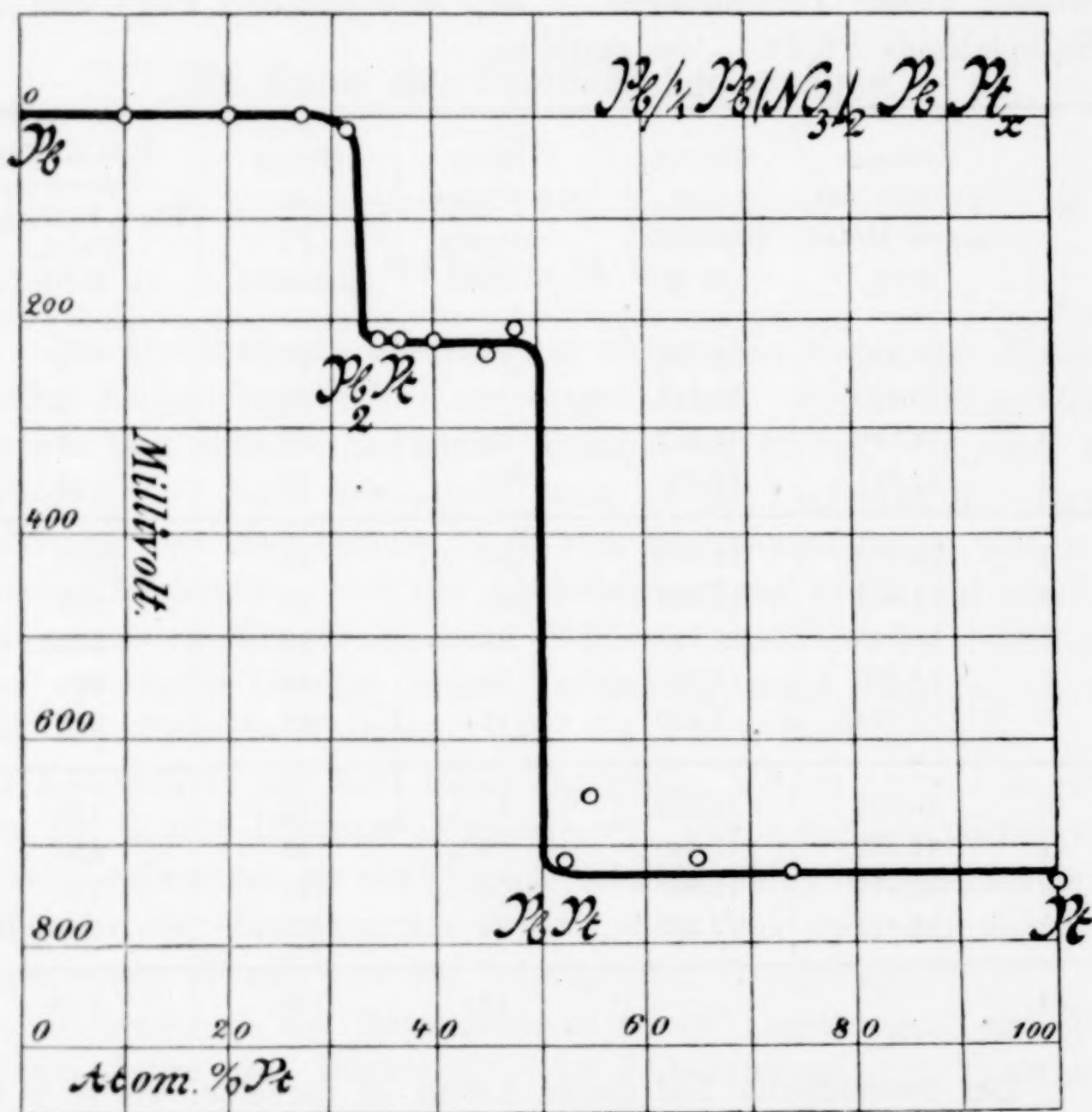
Nr.	Gesamtgewicht der angew. Metall in g	Gewicht des Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt an Pt Atomproz.	E.M.K. des Elementes Pb[¹ / ₁ Pb(NO ₃) ₂] PbPt _x in Millivolt
1	24.382	24.380	11	10	2
2	13.850	13.812	12	20	2
3	13.556	13.552	24	27	3
4	12.171	12.130	26	32	15
5	14.033	14.000	24	35	222
6	14.863	14.836	25	37	222
7	15.796	15.750	24	40	220
8	14.770	14.760	15	45	231
9	7.424	7.420	9	48	210
10	10.653	10.632	11	52	720
11	11.372	11.348	4 ¹ / ₂	55	650
12	11.711	11.698	24	65	720
13	12.411	12.395	24	73.5	730
14	—	—	24	100	740

Der methodische Teil dieser Arbeit ist derselbe, wie er in der Abhandlung von N. PUSCHIN: „Das Potential und die Natur der Metallegierungen“,² auf welche wir den Leser, der näheres von dieser Methode wissen will, verweisen. Hier soll nur mitgeteilt werden, daß eine genau abgewogene Menge der beiden Metalle unter einer LiCl + KCl-Schicht zusammengeschmolzen, in Stäbchenform gegossen, ferner zur Kontrolle nochmals gewogen und schliesslich in ein H-förmiges mit 1-norm. Pb(NO₃)₂-Lösung gefülltes Gefäß eingetaucht wurde.

¹ Im März 1907.

² Journ. russ. chem. Ges. 1907, 32—39.

Als zweite Elektrode diente stets reines Blei, so daß das Potential sämtlicher Legierungen gegenüber dem Potential des reinen Bleis in 1-n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gemessen wurde. Die Messungen der Potentialdifferenzen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt. In der Tabelle, in welcher die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt sind, sind nur diejenigen Potentialdifferenzen eingetragen,



die als konstant angesehen werden konnten, weshalb wir die Messungen während 12—24 Stunden, mitunter noch länger durchführten. In dem beigefügten Diagramme sind die Resultate graphisch dargestellt.

Wie aus der Tabelle und dem Diagramme ersichtlich, lassen sich sämtliche Platin-Bleilegierungen ihrem Potentialwerte nach in folgende drei Gruppen einteilen.

Gruppe I. Hierher gehören Legierungen, deren Platiningehalt von 0—33 Atomprozent beträgt. Ein Zusatz von Platin ändert

zuerst das Potential des Bleis fast gar nicht. Bis zu 27 Atomprozenten Pt ist der Unterschied zwischen dem Potential der Legierungen und demjenigen des Bleis nicht mehr als 3 Millivolt, auch dann wenn sich die Legierung im Elektrolyten 48 Stunden befindet. Eine Legierung mit 32 Atomprozenten Pt gab nach 24 Stunden mit reinem Blei eine Potentialdifferenz von 15 Millivolt und selbst nach 48 Stunden betrug E nicht mehr als 22 Millivolt. Es muß also auf Grund der in der oben zitierten Abhandlung von N. PUSCHIN angeführten theoretischen Betrachtungen geschlossen werden, daß bei allen Schmelzen, die weniger als 32 Atomprozent Pt enthalten, als eine der Phasen das reine Blei auftritt.

Gruppe II. 33—50 Atomprozent Pt. Das Bild ändert sich jedoch, sobald der Platingehalt 33 Atomprozent überschreitet. Zwar beträgt die elektromotorische Kraft der Legierungen mit 33—50 Atomprozent Pt sofort nach der Herstellung des Elementes auch nur 2—3 Millivolt, sie fängt aber bald an anzuwachsen und nach 12—24 Stunden behält sie den nahezu konstanten Wert von 220 Millivolt. Eine Legierung mit 45 Atomprozenten Pt gab nach 48 Stunden sogar eine Potentialdifferenz von 264 Millivolt.

Der scharfe Unterschied in den Potentialwerten der Legierungen, die nach beiden Seiten von 33 Atomprozenten Pt liegen, läßt sich unzweifelhaft durch die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung von der Zusammensetzung Pb_2Pt — des Halbplatinids des Pb —, deren Potential um 220 Millivolt niedriger als das Potential des reinen Bleis ist, erklären. Die Tatsache, daß nach der Herstellung des Elementes das Potential der Legierung demjenigen des reinen Bleis nahe ist und erst nach einigen Stunden den Normalwert 220 Millivolt erreicht, ist wohl dadurch zu erklären, daß in der Legierung kleine Mengen von reinem Blei vorhanden sind, die sich nachher unter der Einwirkung des Elektrolyten oxydieren, so daß als unedelste Phase das Halbplatinid Pb_2Pt bleibt.

Die Schlußfolgerungen, zu denen DOERINCKEL in seiner Arbeit gelangte, bestätigen im wesentlichen die von uns auf Grund der Potentialmessungen angenommene Zusammensetzung der Verbindung Pb_2Pt vollständig. In der Tat gelang es ihm, das Bleieutektikum bis dicht an 31.3 Atomprozent Pt zu verfolgen. Andererseits folgerte DOERINCKEL auf Grund seiner Messungen der Zeitdauer der Haltepunkte beim Abkühlen der Legierungen, daß die Verbindung, die am Platin ärmer als das Monoplatinid $PbPt$ ist, jedenfalls weniger als 40 Atomprozent Pt enthält. Offenbar hatte er gerade das Halb-

platinid Pb_2Pt (33.3 Atomprozent) vor sich, welches sich auf der Potentialkurve sehr deutlich erkennen läßt.

Die Verbindung Pb_2Pt erscheint als Analogon der ähnlichen Verbindung von Blei mit Palladium Pb_2Pd , die sowohl nach der Potential-¹ wie auch nach der Schmelz- und Mikrostrukturmethode ermittelt worden ist.

Gruppe III. 50—100 Atomprozent Pt. Sobald der Platingehalt der Legierung 50 Atomprozent überschreitet, beobachten wir auf der Kurve eine zweite Diskontinuität, die eine Verbindung, nämlich das Monoplatinid des Bleis PbPt charakterisiert. Sämtliche mehr als 50 Atomprocente Pt enthaltende Legierungen geben mit reinem Platin eine Potentialdifferenz von ca. 720 Millivolt, wobei sofort nach der Herstellung des Elementes E gewöhnlich schon mehr als 650 Millivolt beträgt und nach einiger Zeit erreicht sie den vollen Wert von 720—740 Millivolt, d. i. derselbe Wert, den das Element $\text{Pb}[\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]\text{Pt}$ nach einigem Stehen besitzt; Serie III der Legierungen kommt somit ihrem Potentialwerte nach dem reinen Platin sehr nahe. Die Zusammensetzung der Verbindung PbPt ist die nämliche, wie sie von BAUER und auch von DOERINCKEL auf Grund seiner Beobachtungen der Dauer der Haltepunkte beim Abkühlen der Legierungen angegeben worden ist.

Auch diese Verbindung erscheint ebenso, wie Pb_2Pt als Analogon der entsprechenden Verbindung von Blei mit Palladium, dem von RUER ermittelten Monopalladide.

Gleichzeitig mit dem Potentialwerte untersuchten wir die Mikrostruktur der Blei-Platinlegierungen; das mikroskopische Studium bestätigte die Existenz der von uns angegebenen Verbindungen Pb_2Pt und PbPt vollkommen. Die ausführlichen Ergebnisse dieser Resultate samt den Mikrophotographien werden in einer besonderen Abhandlung erscheinen. Hier soll nur angegeben werden, daß die Verbindung Pb_2Pt unter dem Mikroskop in Form großer Krystalle von prismatischem Charakter erscheint, die sehr deutlich auf dem dunkelgrauen Hintergrunde des reinen Bleis auftreten, wenn man z. B. einen Schliff von 10 Atomprozenten Pt mit verdünnter Salpetersäure anätzt. Das Monoplatinid erscheint unter dem Mikroskop in Form glänzender, das Licht stark reflektierender, sechsstrahliger Sterne, die stets auf den Krystallen des Halbplatinids liegen. Alle

¹ N. PUSCHIN und N. PASCHSKY, *Journ. russ. chem. Ges.* **40** (1908), 826.

² RUER, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 345.

drei Strukturelemente Pb, Pb₂Pt und PbPt lassen sich leicht auf dem Schliffe einer Legierung mit 20 Atomprozenten Pt beobachten, wenn man seine Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure ätzt.

Über die dritte Verbindung des Platins mit Blei, die platinreicher ist als PbPt und deren Existenz aus der Schmelzkurve von DOERINCKEL hervorgeht, läßt sich auf Grund der Potentialkurve nichts Bestimmtes sagen, da schon das Potential des Monoplatinids, wie erwähnt, dem Potential des reinen Platins sehr nahe kommt. Das letztere gibt mit reinem Blei in $\frac{1}{2}$ Pb(NO₃)₂-Lösung sofort nach Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz von 740 Millivolt. Während einer Stunde wächst die Potentialdifferenz bis 820 Millivolt an, sinkt aber allmählich darauf bis zum früheren Werte (740 Millivolt), der sich nach 48 Stunden schon nicht mehr ändert.

Wir sehen also, daß die Untersuchung des Potentials der Platin-Bleilegierungen zum Schlusse führt, daß beide Metalle zwei bestimmte Verbindungen: das Halbplatinid Pb₂Pt und das Monoplatinid PbPt miteinander bilden. Das Potential der ersten Verbindung ist um 220 Millivolt, dasjenige der zweiten um 720 bis 740 Millivolt niedriger als das Potential des reinen Bleis.

St. Petersburg, Elektrotechnisches Institut, Physikal.-chem. Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1909.

Über einige Eigenschaften der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums.

Von

B. N. MENSCHUTKIN.

I.

In einer Reihe Abhandlungen¹ habe ich eingehend die Fähigkeit des Brom- und Jodmagnesiums, äußerst leicht mit einer grossen Zahl verschiedener organischen Substanzen Molekularverbindungen zu geben, geschildert; die meisten krystallisieren vorzüglich und schmelzen ohne Zersetzung. Diese ausgesprochene Fähigkeit zur Krystallisation ermöglicht, die entstehenden Verbindungen leicht zu reinigen, indem es meistens genügt, sie aus der organischen Substanz, die mit dem Salze in Verbindung getreten ist, umzukrystallisieren. Es gibt aber Fälle, wo die Molekularverbindung nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, wie z. B. bei den Verbindungen von MgBr_2 mit Propyl-, Isobutyl-, Isoamylacetat, MgJ_2 mit Isoamylalkohol usw.

Eine Durchmusterung derartiger Fälle hat ergeben, daß auf die Krystallisationsfähigkeit der Molekularverbindungen die Krystallisationsfähigkeit der in ihnen enthaltenden organischen Substanzen einen sehr grossen Einfluß ausübt, und zwar geben gut krystallisierende organische Substanzen auch vorzüglich krystallisierende Molekularverbindungen und umgekehrt. So krystallisieren, nach meinen Versuchen, die oben genannten Essigester nicht — beim Erkalten erstarren sie glasartig, und nach den Untersuchungen von G. CARRARA und A. COPPADORO² krystallisiert Amylalkohol nicht — er erstarrt auch glasartig.

¹ *Z. anorg. Chem.* 49, 34. 207; 52, 9. 152; 53, 26; 54, 89; 61, 100. 113.

² *Gazz. chim. ital.* 33 I (1903), 329.

Dieser innige Zusammenhang zwischen der Krystallisationsfähigkeit der organischen Substanz und der daraus gewordenen Molekularverbindung wird am besten in den Fällen beobachtet, wo aus einer Anzahl Homologe, die in Verbindung treten, einige gut, andere schlecht krystallisieren. Einen solchen Fall bieten uns die Krystallalkoholate des Brommagnesiums: alle haben (für primäre Alkohole) dieselbe Zusammensetzung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$; während aber die Verbindungen mit Methyl- und Äthylalkohol sehr gut in grossen, sechsseitigen Tafeln krystallisieren, gibt $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ schwer gute Krystalle, und die Verbindungen mit Isobutyl- und Isoamylalkohol erzeugen weiche, vaselinartige Krystalle erst nachdem sie einige Monate im Exsiccator gestanden haben. Ganz dieselbe Beziehung zur Krystallisation zeigen nun nach Untersuchungen von CARRARA und COPPADORO auch die betreffenden Alkohole: Methyl- und Äthylalkohol krystallisieren ausgezeichnet, Propyl- und Isobutylalkohol erstarren schon manchmal glasartig, Isoamylalkohol konnte gar nicht in Krystallen erhalten werden.

Analoge Verhältnisse liessen sich beobachten bei den Krystallalkoholaten von Calciumchlorid (hier krystallisieren aber überhaupt diese Verbindungen schlechter, als beim Magnesiumbromid), und bei denen des Magnesiumjodids, wo Verbindungen mit Isobutyl- und Isoamylalkohol überhaupt nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Dasselbe zeigen auch die Krystallacide: hier krystallisieren am besten Verbindungen mit Essigsäure, etwas schwerer diejenigen mit Ameisensäure, bedeutend schlechter mit Buttersäure, am schwersten mit der Propionsäure, schliesslich die Verbindung mit Valeriansäure konnte ich gar nicht krystallisiert erhalten: eine Reihenfolge der Krystallisationsfähigkeit, die genau derjenigen der Säuren entspricht, wo die Valeriansäure glasartig erstarrt.

Von den anderen von mir untersuchten Molekularverbindungen krystallisieren folgende gut: 1. mit Äthyläther — dieser selbst krystallisiert so gut, dass er als Körper mit konstantem Schmelzpunkte bei Arbeiten mit tiefen Temperaturen empfohlen ist; 2. mit sekundären und tertiären Alkoholen, die ausgezeichnet und leicht krystallisieren; 3. mit Anilin und Phenylhydrazin—Anilin wurde, der vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit wegen, für kryoskopische Untersuchungen vorgeschlagen; 4. mit Benzaldehyd und Aceton; 5. mit Säurederivaten wie Acetamid, Acetanilid, Acetonitril; 6. mit Harnstoff und Urethan — alles mit organischen Substanzen, die auch selbst gut krystallisieren.

Die sich in der Literatur befindenden spärlichen Angaben über die Molekularverbindungen anorganischer Salze mit organischen Substanzen zeigen, daß dieselben analoge Verhältnisse der Krystallisationsfähigkeit besitzen; somit halte ich es für möglich, den Schluß zu machen, daß die Krystallisationsfähigkeit der Molekularverbindungen in einem innigen Zusammenhange mit der Krystallisationsfähigkeit der sie bildenden organischen Substanzen steht.¹

Dieser Zusammenhang ist, meiner Ansicht nach, eine unmittelbare Folge der mathematischen Theorie der krystallinen Struktur von SOHNKE. Nach dieser muß man namentlich die krystallinische Struktur der Molekularverbindungen als dieselbe, wie aller anderer chemischer Verbindungen, betrachten, und ein Teil der Raumgitter wird in unserem Falle aus den Molekeln der organischen Substanz gebildet: in diesem Umstande läßt sich die Erklärung vermuten für den enormen Einfluß, den die Krystallisationsfähigkeit der organischen Substanz auf die Krystallisationsfähigkeit der sie enthaltenden Molekularverbindung ausübt.

II.

Es existiert in den untersuchten Molekularverbindungen ein inniger Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten dieser Verbindungen und den Schmelzpunkten der sie bildenden organischen Substanzen. Am besten läßt sich dieser Zusammenhang in den molekularen Verbindungen, die durch eine Reihe organischer homologer Substanzen gebildet sind, nachweisen.

Fassen wir zuerst in dieser Hinsicht die Krystallalkoholate zusammen, so haben wir folgende Anordnung der Schmelzpunkte bei den Molekularverbindungen und bei den entsprechenden Alkoholen:²

¹ Es scheint, daß dieser Satz auch bei den Komplexverbindungen anderer Typen zutrifft; so zeigten neulich AD. GRÜN und F. BOKISCH, Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole, *Berl. Ber.* **41** (1908), 3468, daß viele Verbindungen mit Glycerin nicht krystallinisch erhalten werden konnten; wie bekannt, kann das Glycerin durch bloße Abkühlung nur äußerst schwer zur Krystallisation gebracht werden.

² Die Schmelzpunkte der Alkohole sind aus den Arbeiten von: G. CARRARA und A. COPPADORO, *Gazz. chim. ital.* **33** I (1903), 329. — L. GUTTMAN, *Journ. Chem. Soc.* **77** (1905), 1037 und OLSZEWSKI, *Monatsh.* **5**, 128, entnommen; die Schmelzpunkte der Krystallalkoholate von Antimonpentachlorid aus der Arbeit W. CARLETON WILLIAMS, *Journ. Chem. Soc.* **30** (1876), 463; die Schmelzpunkte der Krystallalkoholate von ZnBr_2 sind von mir bestimmt; über die Molekularverbindungen dieses Salzes hoffe ich demnächst berichten zu können.

Schmelzpunkte der Krystallalkoholate und der sie bildenden Alkohole.

Alkohole und deren Schmelzpunkte			Veränderlicher Teil der Molekularverbindung:				
			MgBr ₂	MgJ ₂	CaCl ₂	ZnBr ₂	SbCl ₅
CH ₃ OH	— 93.9 bis	— 97.8°	190°	210°	177°	39°	81°
C ₂ H ₅ OH	— 111.8 bis	— 117.3	108.5	146.5	97	Unter 0	66
C ₃ H ₇ OH	— 127		52	65—70	87—88	—	—
iso C ₄ H ₉ OH	— 108		80	95—100	105	—	—
iso C ₅ H ₁₁ OH	— 117.2 bis	— 134	46	—	—	—	—
Zusammensetzung d. Verbindgn.:			MgX ₂ .6ROH		CaCl ₂ 3ROH	ZnBr ₂ 2ROH	SbCl ₅ 2-3ROH

Genau derselbe Parallelismus in den Schmelzpunkten ist bei diesen Größen der Krystallacide und der sie bildenden Säuren zu sehen:

Schmelzpunkte der Krystallacide und der sie bildenden Säuren.

Säuren und deren Schmelzpunkt		Anorg. Salz der Molekularverbindung:	
		MgBr ₂	MgJ ₂
HCOOH	+ 8°	88°	—
CH ₃ COOH	+ 16.75	112	142°
C ₂ H ₅ COOH	— 36.5	—	55—56
C ₃ H ₇ COOH	— 4	—	68

Zusammensetzung der Verbindungen: MgX₂.6RCOOH

Von den untersuchten Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums sind noch diejenigen mit Estern für eine ganze Reihe homologer Ester erhalten; da aber die Schmelzpunkte der betreffenden Acetaten (außer CH₃.COOC₂H₅) nicht bekannt sind, so konnten keine Vergleiche angestellt werden.

Wie die aufgeführten Zahlen zeigen, liegen die Schmelzpunkte der Molekularverbindungen oft viel weiter voneinander, als die Schmelzpunkte der sie bildenden organischen Substanzen: so schmilzt die Verbindung MgBr₂.6CH₃OH bei 190°, MgBr₂.6C₂H₅OH — bei 108.5° —, die Differenz beträgt 81.5°, während die Differenz der Schmelzpunkte der Alkohole nur 15—20° ausmacht; vielleicht hängt diese Tatsache davon ab, daß die entsprechenden Krystallalkoholate 6 Mol. Alkohols haben.

Es fehlen in der Literatur Schmelzpunktsbestimmungen der Molekularverbindungen anorganischer Salze mit organischen Körpern fast gänzlich, und die wenigen angeführten sind für unsere Zusammenstellung unbrauchbar. Dagegen sind viele Molekularverbindungen zweier organischen Substanzen bekannt, wo die Schmelzpunkte angegeben sind. Ich werde sie hier nicht aufführen, ob-

wohl sie in vielen Fällen die oben besprochenen Regelmäßigkeiten zeigen, weil ich sie für nicht ganz vergleichbar mit den anorganisch-organischen Molekularverbindungen halte. Es bilden sich namentlich zwischen zwei organischen Substanzen fast ausschließlich solche Verbindungen, die ein Molekül jeden Komponentes enthalten. Wie uns nun die Gleichgewichtserforschungen derartiger Systeme lehren (in letzter Zeit sind sie besonders durch R. KREMANN und seine Mitarbeiter untersucht worden), liegt der Schmelzpunkt der Verbindung gewöhnlich zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten, und kommen nur selten Fälle vor, wo die Verbindung niedriger oder höher als die beiden Komponenten schmilzt. Ganz anders liegt die Sache bei den Molekularverbindungen der Salze, z. B. MgBr_2 und MgJ_2 . Hier bildet die organische Substanz mit dem Salze nicht eine äquimolekulare Verbindung, sondern deren eine ganze Reihe, mit verschiedener Anzahl der Moleküle organischer Substanz (z. B. beim Magnesiumbromid und Anilin drei Verbindungen, bei welchen die Verhältnisse zwischen der Zahl der Moleküle des Salzes und des Anilins folgende sind: 1:6, 1:4, 1:2), und ist es unmöglich im voraus für die Schmelzpunkte dieser Verbindungen auch annähernde Grenzen zu stellen.

Selbstverständlich sind die Molekularverbindungen der anorganischen Salze mit organischen Verbindungen noch viel zu wenig erforscht, um zu sagen, ob die Beziehungen, die ich bei den von mir untersuchten Molekularverbindungen beobachtet habe, allgemein anwendbar sind, oder nur auf gewisse Fälle beschränkt sind. Diese Beziehungen kann man so zusammenfassen: die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums, die Glieder einer organischen homologen Reihe enthalten, schmelzen bei den Verbindungen mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome höher, als bei denen mit ungerader Zahl. So ausgedrückt entspricht dieser Satz einem analogen Satze der organischen Chemie, der sich auf die Schmelzpunkte der Homologen bezieht.

St. Petersburg-Sosnowka, Polytechnisches Institut, Laboratorium der organischen Chemie, 10. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1909.

Gegenseitige Verdrängung der organischen Substanzen in den Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums und Beständigkeit dieser Verbindungen.

Von

B. N. MENSCHUTKIN.

In meinen Abhandlungen über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums¹ habe ich gezeigt, daß alle diese Verbindungen bei der Einwirkung verschiedener organischer Substanzen auf das Ätherat entstehen. In allen Fällen wird dann der Äthyläther aus der Verbindung mit dem anorganischen Salze verdrängt und sein Platz durch die angewandte organische Substanz eingenommen. Ferner, beim Einwirken von Wasser, wird auch die organische Substanz durch dieses verdrängt, weshalb überall die Bestimmung des Halogens des Magnesiumsalzes der Molekularverbindung durch Titration mit wässriger Lösung des Silbernitrats möglich war.

Diese Beobachtungen gaben mir Veranlassung, die Sache etwas näher zu untersuchen, um zu sehen, inwieweit verschiedene organische Substanzen in den Molekularverbindungen sich überhaupt gegenseitig verdrängen können. Alle diesbezüglichen Versuche waren so ausgeführt, daß die Krystalle einer Molekularverbindung in einer kleinen Menge einer anderen organischen Substanz gelöst wurden, die Lösung wurde dann in einen Exsiccator gestellt und die sich nach einer kürzeren oder längeren Zeit ausscheidenden Krystalle untersucht. Ihre Zusammensetzung und die Natur der bei der Zersetzung mit Wasser entstehender organischer Substanz ermöglichen leicht zu bestimmen, ob dieselbe oder eine andere Molekularverbindung, durch Austausch der organischen Substanz entstanden, auskrystallisierte. Alle diese Versuche wurden unter möglichst vollständiger Ausschließung der Einwirkung von Feuchtigkeit durch-

¹ Diese Abhandlungen siehe: *Z. anorg. Chem.* **49**, 34. 207; **52**, 9. 152; **53**, 26; **54**, 89; **61**, 100. 113.

geführt, da ja Wasser, wie schon gesagt, alle organischen Substanzen aus den Molekularverbindungen verdrängt, unter Bildung des Hexahydrats.

Hier kann ich nicht diese Versuche alle aufführen — es wurden deren über hundert gemacht — und werde in folgender Tabelle nur einige Ergebnisse mitteilen.

Nr.	Genommene Molekularverbindung	Zugefügte Substanz	Erhaltene Molekularverbindung
1.	$\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Methylal	$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$
2.	$\text{MgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	"	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$
3.	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	Acetal	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
4.	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Methylacetat	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
5.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCl}$	Methylal	Keine Verdrängung(?)
6.	"	Methylacetat	Verdrängung
7.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Benzaldehyd	Keine Verdrängung
8.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	Methylacetat	"
9.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Äthylacetat	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
10.	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Methylacetat	Keine Verdrängung
11.	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Äthylacetat	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
12.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Aceton	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$
13.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	"	Partielle Verdrängung (etwa zur Hälfte)
14.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Propionsäure	Verdrängung
15.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	"	"
16.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Essigsäure	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$
17.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	"	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$
18.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$	"	"
19.	$\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	"	Keine Verdrängung
20.	"	Äthylalkohol	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
21.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$	"	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
22.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	"	Verdrängung
23.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$	"	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
24.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Essigsäure	und $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^1$
25.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Methylalkohol	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$
26.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	Ameisensäure	fast ausschließlich $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^1$
27.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$	"	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$
28.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2$	Äthylalkohol	Keine Verdrängung
29.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CONH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Methylalkohol	"
30.	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	"	"
31.	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Wasser	"

Man könnte vermuten, daß bei diesen Versuchen, wenn zwei organische Substanzen neben Magnesiumhaloid vorhanden sind, stets die schwerer flüchtige in Verbindung mit dem Salze bleiben würde;

¹ Das Wasser ist hier infolge von Esterbildung entstanden ($\text{R.OH} + \text{R'.COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{R'.COOR}$) und bildet dann das Hexahydrat.

allein die Versuche zeigen, daß dieses nicht der Fall ist — vgl. hierzu z. B. Versuche 7, 16, 25 und andere.

Die Angaben der Literatur sind sehr dürftig, denn solche Versuche wurden bei anderen Molekularverbindungen meines Wissens nicht vorgenommen¹ und konnte ich nur Fälle, wo eine Molekularverbindung aus einer organischen Substanz ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann, benutzen; soweit solche Daten vorhanden sind, fallen sie mit meinen Ergebnissen zusammen.

In der folgenden Tabelle habe ich alle untersuchten Substanzen, die sich gegenseitig aus den Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums verdrängen, in der Weise zusammengestellt, daß jede, welche über einer anderen steht, diese letztere aus der Molekularverbindung vertreibt; die in einer Zeile sich befindenden Substanzen sind etwa gleich stark mit dem anorganischen Salze verbunden.

Harnstoff.
Wasser.
Anilin. Acetamid. Urethan. Ameisensäure.
Methylalkohol.
Äthylalkohol.
Acetonitril. Essigsäureanhydrid. ²
Essigsäure.
Propionsäure.
Äthylacetat. Aceton.
Orthoameisensaures Äthyl. Benzaldehyd.
Methylacetat.
Acetal. Acetylchlorid. ²
Methylal.
Äthyläther.
Anisol.
Anethol (gibt keine Verbindung).

Es zeigt diese Tabelle nicht nur die Reihenfolge, in welcher verschiedene Substanzen einander in den Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums verdrängen, sondern auch die relative Stärke dieser Verbindungen, indem die relativ weniger beständigen Verbindungen unten, die beständigsten oben stehen. Selbstverständlich kann diese Tabelle keinen Anspruch auf Vollständigkeit haben,

¹ Nur E. BLAISE, *Compt. rend.* **139** (1904). 1211, hat ein Paar ähnlicher Versuche mit dem Ätherat des Magnesiumjodids gemacht. Seine Resultate stimmen genau mit den meinigen überein.

² Die Stellung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid ist nicht ganz sicher, da diese Substanzen selbst sehr reaktionsfähig sind.

da einerseits hier nicht alle Verbindungen, die in meinen Abhandlungen beschrieben sind, aufgenommen sind, und andererseits weil ich überhaupt nicht alle Molekularverbindungen, die Magnesiumbromid und -jodid bilden können, untersucht habe.

Die Reihenfolge der Substanzen in der Tabelle ist somit durch die Art ihrer Bindung mit dem anorganischen Salze bedingt: einige sind mit ihm fester, andere schwächer verbunden. Wodurch wird diese Verschiedenheit bedingt? Sie kann von den physikalischen und auch von den chemischen Eigenschaften der organischen Substanzen abhängen. Es wurde zuerst versucht, die Reihenfolge der Substanzen mit ihren Dielektrizitätskonstanten und Assoziationsfaktoren in Zusammenhang zu bringen.¹ Dabei zeigte sich, daß obwohl im ganzen die oben in der Tabelle stehenden Substanzen große Dielektrizitätskonstanten und große Assoziationskoeffizienten, die unten stehenden kleine haben, so ist das durchaus nicht immer der Fall, und Stoffe, die in einer Reihe stehen, also gleich stark mit dem Salze verbunden sind, zeigen oft sehr erhebliche Unterschiede in den erwähnten Größen. So sind die Dielektrizitätskonstanten von Anilin, Acetamid, Urethan und Ameisensäure gleich: 7.15—59.2—13.6—62; ihr Assoziationsfaktor nach RAMSAY und SHIELDS: 1.05 — —3.61. Es zeigen die Zahlenwerte dieser GröÙe aller Stoffe der Tabelle auf S. 47, daß kein voller Parallelismus zwischen dem Grad der Beständigkeit der Verbindungen organischer Substanzen mit MgBr_2 und MgJ_2 und den Dielektrizitäts- und Assoziationskoeffizienten dieser Substanzen existiert.

Wenden wir uns nun an die Beziehungen zwischen dem chemischen Charakter der Verbindungen und dem Grad der Beständigkeit der durch sie gebildeten Molekularverbindungen, und betrachten in der obigen Tabelle zuerst Substanzen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch Sauerstoff enthalten, so sehen wir, daß die ersten Plätze durch Verbindungen, die alle eine OH-Gruppe haben (Wasser, Alkohole und Säuren), erfüllt sind. Danach ordnen sich Ester, Aldehyde und Ketone und schließlich Äther. Somit geben organische Körper, die ein Hydroxyl, OH, haben, beständigere Molekularverbindungen; der Grad der Beständigkeit wird kleiner, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkylreste ersetzt wird. Nehmen wir an, wie es jetzt üblich ist, daß der Sauerstoff die

¹ Die umfangreiche Literatur kann ich hier des Raummangels wegen nicht aufführen; es müssen aber besonders die diesbezüglichen Arbeiten P. WALDENS, *Zeitschr. phys. Chem.* von 1903 an, erwähnt werden.

Bindung mit dem Salze in der Molekularverbindung bedingt, so können wir sagen, daß der Hydroxylsauerstoff OH die größte Fähigkeit zur Bildung von Komplexverbindungen hat; weit nach ihm steht der Carbonylsauerstoff ($C=O$), der noch ziemlich beständige Verbindungen bilden kann; am schwächsten ist der Äthersauerstoff ($C-O-C$).

Stickstoffhaltige Molekularverbindungen wurden überhaupt weniger untersucht, aber auch hier lassen sich analoge Regelmäßigkeiten beobachten. Die beständigsten derartigen Molekularverbindungen werden von verschiedenen Substanzen, die die Gruppe NH_2 besitzen, gegeben. Hierzu gehören: Ammoniak — nach den Literaturangaben sollen einige Ammoniakate durch Wasser nicht zersetzt werden —, Amine und Amide der Säuren, die wohl ihre hohe Stellung in der Tabelle von S. 47 nur der Gruppe NH_2 verdanken (Carbonylsauerstoff, der in ihnen auch enthalten ist, ist, wie wir gesehen haben, verhältnismäßig schwach); nach der Beständigkeit der Molekularverbindungen sind OH und NH_2 etwa einander äquivalent. Weit weniger beständig sind Verbindungen, die eine Substanz mit Carbonylstickstoff (CN) enthalten.

Diese in aller Kürze mitgeteilten Betrachtungen berechtigen uns den Schluss zu ziehen, daß die chemische Natur der organischen Substanzen, die mit Brom- und Jodmagnesium Molekularverbindungen geben, einen großen Einfluß auf den Grad der Beständigkeit letzterer ausübt; vielleicht überwiegt dieser Einfluß alle anderen, von denen sicher der durch den Assoziationsfaktor ausgeübte auch eine bedeutende Rolle spielt. Jedenfalls sind noch weitere Untersuchungen über den Grad der Beständigkeit der Molekularverbindungen anorganischer Salze mit organischen Substanzen nötig, Untersuchungen, die nicht nur nach der oben angegebenen Verdrängungsmethode, sondern auch nach anderen Methoden ausgeführt werden müssen; so sind Versuche angestellt, um die Wärmemengen zu ermitteln, die bei der Einwirkung verschiedener organischer Substanzen auf die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums entwickelt werden. Über die Resultate dieser Versuche hoffe ich nach ihrer Beendigung zu berichten. Derartige Versuche werden auch mit Molekularverbindungen anderer Salze ausgeführt.

St. Petersburg-Sosnowka, Polytechnisches Institut, Laboratorium der organischen Chemie, 11. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1909.

Revision des Atomgewichtes von Arsen.

Erste Mitteilung: Die Analyse von Silberarsenat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und FLETCHER BARKER COFFIN.¹

Zunächst soll hier eine Übersicht der früheren Untersuchungen über das Atomgewicht von Arsen² gegeben werden; die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlen sind mit Hilfe der folgenden Atomgewichte umgerechnet worden.³

O = 16.000; Ag = 107.880; Cl = 35.457; Br = 79.916; S = 32.07
K = 39.096; Na = 22.977; Cr = 52.01; Pb = 207.09.

1816.	THOMSON, <i>Schweigg. Journ.</i> 17, 421, 2 As:As ₂ O ₅	76.35
1818.	BERZELIUS, <i>Pogg. Ann.</i> 8, 1, 2 As ₂ O ₃ :3 SO ₂	75.03
1845.	PELOUZE, <i>Compt. rend.</i> 20, 1047, AsCl ₃ :3 Ag	74.93
1855.	KESSLER, <i>Pogg. Ann.</i> 95, 204, 2 As ₂ O ₃ :2 K ₂ Cr ₂ O ₇	74.95
	„ 3 As ₂ O ₃ :2 KClO ₃	75.23
1859.	DUMAS, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55, 174, AsCl ₃ :3 Ag	74.87
1859.	WALLACE, <i>Phil. Mag.</i> [4] 18, 279, AsBr ₃ :3 Ag	74.20
1861.	KESSLER, <i>Pogg. Ann.</i> 113, 140, 3 As ₂ O ₃ :2 K ₂ Cr ₂ O ₇	75.01
1896.	HIBBS, Doctoral Thesis, Univ. of Penn., Na ₄ As ₂ O ₇ :4 NaCl	74.88
1902.	EBAUGH, <i>Journ. Amer. Chem. Soc.</i> 24, 489, Ag ₃ AsO ₄ :3 AgCl	75.02
	Ag ₃ AsO ₄ :3 Ag	74.92
	Pb ₃ (AsO ₄) ₂ :3 PbCl ₂	75.06
	Pb ₃ (AsO ₄) ₂ :3 PbBr ₂	74.88

Ein Blick auf diese ziemlich wenig übereinstimmenden Zahlenreihen zeigt, daß eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Arsen notwendig ist. Selbst bei den neueren Untersuchungen von HIBBS und EBAUGH tritt eine größte Abweichung von fast zwei Zehntel einer Einheit bei den Mittelwerten der fünf Reihen auf.

¹ Aus den Proc. Amer. Acad. 44 ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² CLARKE, A Recalculation of the Atomic Weights, Smith. Misc. Coll. Constants of Nature, Part. V, p. 213 (1897). Eine ausgezeichnete kritische Besprechung früherer Arbeiten finden sich in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie III, 2 (1907), 491.

³ RICHARDS, *Journ. Chim. Phys.* 6 (1908), 130. — Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte, S. 42.

Bei dieser Untersuchung wurde Silberarsenat für die Analyse ausgewählt und zwar zunächst deswegen, weil diese Verbindung durch mäßiges Erwärmen nicht verändert wird und infolgedessen bei einer hinreichend hohen Temperatur getrocknet werden kann, daß die Feuchtigkeit bis auf eine ganz geringe Menge entweicht. Zweitens können die Silberverbindungen leicht und genau durch Fällung des Silbers als Halogensilber analysiert werden. Überdies bestätigten vorläufige Versuche die Feststellung von EBAUGH, daß es möglich ist, das Arsenat durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas vollständig in Chlorid zu verwandeln. Ein derartiges Verfahren hat den Vorteil, daß dabei keine Übertragung von Material erforderlich ist.

Reinigung der Materialien.

Silberarsenat. Alle Proben von Silberarsenat wurden hergestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Natrium- oder Ammoniumarsenat in $1/15$ -Normallösung zu einer Silbernitratlösung gleicher Konzentration; die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben bestanden hauptsächlich in der Natur des verwendeten löslichen Arsenats. Die Fällung fand statt in einem nur mit rotem Licht beleuchteten Zimmer. Nach dem Auswaschen des Silberarsenats mit reinem Wasser durch häufige Dekantation wurde es vorläufig getrocknet, indem man es durch Zentrifugieren in Platintiegeln absetzen ließ und dann in einem elektrischen Ofen bei ungefähr 130° trocknete. Das Salz wurde vor dem endgültigen Erhitzen in einem Quarzrohr oder dem Platinschiffchen in einem Achatmörser gepulvert. Durch Prüfung mit Diphenylamin wurde gezeigt, daß sich das Arsenat durch Auswaschen vollständig von Nitrat befreien läßt.

Obwohl das eine Wasserstoffatom der Arsensäure dem Wasserstoffatom starker Säuren in seiner Tendenz zur Dissoziation ähnelt, verhalten sich die beiden anderen Wasserstoffatome wie die von schwachen Säuren.¹ Deswegen findet in Lösungen der Salze dieser Säuren merkliche Hydrolyse statt, selbst wenn die Basis stark ist, und zwar ist natürlich die Hydrolyse bei den tertiären Salzen am größten. Es ist nicht leicht, den Einfluß dieser Hydrolyse auf die

¹ WASHBURN berechnet aus WALDENS Leitfähigkeitsmessungen die Dissoziationskonstante für das erste Wasserstoffatom der Arsensäure zu 4.8×10^{-3} , *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 35. Die Konstanten für das zweite und dritte Wasserstoffatom sind wahrscheinlich niedriger als die der Phosphorsäure 2.1×10^{-7} und 5.6×10^{-12} , ebendas. 38.

Zusammensetzung des Silberarsenatniederschlags vorauszusagen; denn wenn auch die Phasenregel nur die Existenz eines festen Stoffes im Gleichgewicht mit der Arsenatlösung gestattet — ausgenommen eine bestimmte Konzentration —, so liegt doch die Möglichkeit des Einschlusses von basischen oder sauren Arsenaten im Silberarsenat vor. Nur Versuche können hierüber Aufklärung schaffen. Deswegen wurden Arsenatlösungen von verschiedenem Säuregrad und verschiedener Alkalität bei den Fällungen benutzt und die Zusammensetzung der verschiedenen Niederschläge verglichen.

Probe A. Käufliches chemisch reines Dinatriumarsenat wurde viermal umkrystallisiert und zwar mit Ausschluss der ersten Krystallisation in Platingefäßen. Die Mutterlauge von der vierten Krystallisation gab nach Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff nicht mehr die Reaktion auf Phosphorsäure. Es wurde zu der Dinatrium-Arsenatlösung so viel frisch destilliertes Ammoniak zugegeben, daß Dinatrium-Ammoniumarsenat entstand, bevor die Fällung des Silberarsenats erfolgte.

Probe B wurde hergestellt aus Dinatriumarsenat, das fünfmal in Platingefäßen umkrystallisiert war. Das Silberarsenat wurde mit einer Lösung dieses Salzes ohne Zusatz von Ammoniak gefällt.

Probe C. Käufliches, chemisch reines Arsentrioxyd wurde dreimal aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure krystallisiert, und nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen in der Zentrifuge wurde es durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure in einer Porzellanschale in Arsensäure verwandelt. Chlorwasserstoff und Salpetersäure wurden ausgetrieben durch Verdampfung fast bis zur Trocknis und der Rückstand wurde zweimal mit Salpetersäure in einer Platinschale trocken gedampft. Nach dem Auflösen des Rückstandes im Wasser liefs man die Lösung eine Zeitlang stehen, damit Pyro- und Metaarsensäuren so vollständig wie möglich in Orthoarsensäure übergehen konnten. Hierauf wurde ein zweimal aus Platin umkrystallisiertes Natriumcarbonat in solcher Menge zu der Lösung gebracht, daß sich Dinatriumarsenat bildete, worauf man dies viermal aus Platin umkrystallisierte.

Probe D. — Ein Teil der Arsensäure von dem Präparat C wurde durch Zusatz der berechneten Menge von destilliertem Ammoniak in Ammoniumdihydroarsenat verwandelt und das Salz fünfmal aus Platin krystallisiert. Vor der Fällung des Silberarsenats wurde eine hinreichende Menge von Ammoniak, die zur Bildung von Triammoniumarsenat genügte, hinzugefügt. Eine Probe des auf diese

Weise hergestellten Silberarsenats wurde verworfen, da seine Zusammensetzung sehr unregelmäßig war.

Probe E. Zu einem Teil der für Probe C benutzten Arsensäure fügte man so viel umkrystallisiertes Natriumcarbonat, daß sich Dinatriumarsenat bildete. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockne wurde das Salz viermal aus Platin umkrystallisiert. Vor der Ausfällung des Silberarsenats fügte man so viel Ammoniak zu der Lösung, daß sich Dinatrium-Ammoniumarsenat bildete.

Probe F. Ein Teil des Dinatriumarsenats für die Probe B wurde durch umkrystallisiertes Natriumcarbonat in Trinatriumarsenat verwandelt, welches man sechsmal aus Platin umkrystallisierte.

Probe G. Arsentrioxyd wurde zweimal in einem Strom reiner trockener Luft sublimiert und dann einmal aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure krystallisiert. Hierauf wurde die arsenige Säure, genau wie bei Probe C beschrieben, in Arsensäure verwandelt, welche man sodann in Trinatriumarsenat durch reines Natriumcarbonat überführte. Das so erhaltene Salz krystallisierte man viermal aus Platin um.

Bei all den beschriebenen Krystallisationen fand die Trocknung in der Zentrifuge statt, wobei man große Goochtiiegel aus Platin als Körbe¹ benutzte und jede Krystallisation einmal mit wenig reinem Wasser spülte und dann in der Zentrifuge trocknete.

Silbernitrat. Das für die Herstellung der verschiedenen Proben Silberarsenat benutzte Silbernitrat wurde mehrfach aus Platingefäßen umkrystallisiert unter Trocknung in der Zentrifuge, bis die Muttertauge nach dem Verdünnen bei der Prüfung im Nephelometer keine Opaleszenz mehr zeigte.

Bromwasserstoffsäure. $\frac{1}{4}$ Pfund käufliches Brom wurde durch Zusatz von umkrystallisiertem Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt. In der konzentrierten Lösung dieses Bromids in einem mit Eis gekühltem Destillationskolben wurden drei Pfund Brom in einzelnen Teilen gelöst und jeder Teil aus der Lösung in einen mit Eis gekühlten Kolben hineindestilliert, bevor der nächste Teil zugesetzt wurde. Ein Teil des so gereinigten Broms wurde dann wie vorher durch reines Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt und den Rest des Broms destillierte man in kleinen Teilen aus der Lösung in diesem reinen Kaliumbromid. Das erhaltene Produkt war demnach zweimal aus einer Bromidlösung destilliert und das

¹ BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

Bromid bei der zweiten Destillation war im wesentlichen frei von Chlor.¹

Bromwasserstoffsäure wurde aus dem reinen Brom hergestellt, indem man Wasserstoffgas, bereitet durch Einwirkung von Wasser auf „Hydron“ durch das auf 40—44° erwärmte Brom hindurchperlen liefs und das Gasgemisch über heifsen Platinasbest in einem Glasrohr leitete. Der Apparat bestand vollständig aus Glas. Der Wasserstoff wurde gereinigt durch zwei Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure und durch einen Turm mit Perlen, die mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet waren. Das Bromwasserstoffgas wurde in reinem Wasser in einer gekühlten Flasche absorbiert. Zur Entfernung des Jods verdünnte man die Lösung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser und kochte sie zweimal mit einer geringen Menge von freiem Brom. Hierauf setzte man eine kleine Menge von umkrystallisiertem Kaliumpermanganat zur Bromwasser säurelösung und vertrieb das frei gemachte Brom durch Kochen. Schliesslich wurde die Säure mit einem Quarkühler destilliert, wobei man das erste Drittel verwarf. Die Säure wurde in einer Flasche von unangreifbarem Glas („Nonsol“) mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt.

Die Reinigung der Bromwasserstoffsäure führten wir gemeinschaftlich mit Dr. GRINNELL JONES aus, der mit einer Paralleluntersuchung über das Atomgewicht des Phosphors beschäftigt war. Unter Anwendung dieser Säure fand er, dafs 10.48627 g Silberbromid aus 6.02386 g reinstem Silber erhalten wurden. Dieses Verhältnis von Silberbromid zu Silber = 100.0000:57.4452 steht in guter Übereinstimmung mit dem wahrscheinlichsten Wert 100.0000:57,4453.²

Chlorwasserstoffsäure. Eine Lösung dieser Säure wurde gereinigt durch Destillation nach der Verdünnung. Chlorwasserstoffgas wurde erhalten durch Eintropfen chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure in chemisch reine konzentrierte Chlorwasserstoffsäure. Die Säuren waren nachweislich im wesentlichen frei von Arsen.

Wasser. Alles bei dieser Untersuchung benutzte Wasser wurde erhalten durch Destillation des gewöhnlichen destillierten Wassers des Laboratoriums einmal mit alkalischem Permanganat und einmal für sich, in beiden Fällen unter Anwendung von Zinnkühlern, die

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 201.

² BAXDER, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 201.

keine Kork- oder Gummiverbindungen mit dem Destillationskolben erforderten.

Utensilien. An Stelle von Glas wurden immer Quarz- oder Platingefäße benutzt, wenn die ersteren sich als ungeeignet erwiesen.

Analysenmethode.

Die zuerst benutzte Analysenmethode bestand in der Umwandlung von Silberarsenat in Silberchlorid durch Erhitzen in einem Chlorwasserstoffstrom. Da bei diesem Verfahren kein Materialtransport stattfindet, so sollte es sehr genaue Resultate geben. Glas und Porzellan sind zur Aufnahme des Arsenats bei dieser Umwandlung nicht geeignet, weil sie sicher angegriffen werden. Bei den ersten Versuchen zur Anwendung von Quarz für diese Zwecke zeigte sich eine geringe Ätzung der Oberfläche des Rohres, wo es mit dem Salz in Berührung war. Die weiteren Versuche zeigten jedoch, daß bei sorgfältiger Behandlung der Angriff des Quarzes vollkommen vermieden werden konnte. Das Gefäß zur Aufnahme des Arsenats war ein Quarzrohr von fast 2 cm Durchmesser, das an beiden Enden in enge Röhren ausmündete. Diese Röhre waren von genau derselben Gestalt, wie die von RICHARDS und JONES bei der Umwandlung des Silbersulfats in Silberchlorid benutzten.¹ Nachdem das Rohr durch Substitution für ein in Gestalt und Größe ähnliches Gegengewicht gewogen war, wurde eine geeignete Menge von Silberarsenat eingeführt und Rohr nebst Inhalt in einem Strom trockener Luft 7—8 Stunden bei 250° erhitzt. Obwohl diese Behandlung nicht hinreicht, die letzten Feuchtigkeitsspuren auszutreiben, so hoffte man doch, durch gleichförmige Behandlung des Arsenats bei allen Analysen die Menge des zurückgehaltenen Wassers auf einen bestimmten Prozentgehalt zu bringen, der dann in besonderen Versuchen bestimmt werden sollte. Die vollständige Trocknung des Salzes war nicht möglich wegen der Zersetzlichkeit des Arsenats in der Nähe seines Schmelzpunktes. Während des Trocknens des Arsenats war das Quarzrohr mit einem Zylinder von Platinblech umgeben und befand sich in einem Hartglasrohr, das mit einem Apparat in Verbindung stand, der einen reinen Luftstrom lieferte. Das Hartglasrohr wurde erhitzt durch zwei Alu-

¹ Publ. Carnegie Institution No. 69 (1907). RICHARDS, Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte, S. 859.

miniumblöcke von $15 \times 13 \times 5$ cm, die aufeinander lagen und das Rohr in zwei Rillen an der Oberseite des unteren Blockes und an der Unterseite des oberen Blockes aufnahmen. Die Blöcke hatten noch eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers, dessen Kugel sich in der Nähe der Mitte des Rohres befand. Dieser Ofen konnte leicht innerhalb sehr weniger Grade durch eine kleine Bunsenflamme auf konstante Temperatur erhalten werden. Wir sind Herrn Dr. ARTHUR STÄHLER von der Universität Berlin für die Empfehlung dieser Erhitzungsmethode zu Dank verpflichtet. Zur Reinigung und Trocknung wurde die Luft zuerst durch einen Turm geleitet, der mit verdünnter Silbernitratlösung befeuchtete Perlen enthielt, hierauf durch einen Turm mit kleinen Stücken von festem Kaliumhydroxyd, sodann durch drei Türme mit Perlen, auf denen sich konzentrierte Schwefelsäure befand und schliesslich durch ein Rohr mit umsublimiertem Phosphorpentoxyd. Der Apparat bestand ganz aus Glas und hatte eingeschliffene Verbindungen.

Nach der Erhitzung wurde das Quarzrohr in einen Exsiccator übergeführt, wo es vor der Wägung die Temperatur der Wage annahm. Das Quarzrohr wurde dann horizontal auf Hartglasstützen gelegt und das eine Ende steckte man in ein weiteres Rohr, durch welches ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff oder von trockener Luft geleitet werden konnte. Das andere Ende des Quarzrohres safs in dem einen Arm eines mit Glasperlen gefüllten U-Rohres, in dem sich etwa aus dem Quarzrohr austretender Silberchloriddampf kondensieren sollte. Der andere Arm des U-Rohres stand mit einem Abzugsrohr in Verbindung. Die so erzeugte Saugwirkung reichte hin, um das Entweichen gasförmiger Arsenverbindungen aus dem Apparat zu verhindern. Gegen Staub war das Quarzrohr durch eine Glimmerplatte geschützt.

Die übliche Arbeitsweise war folgende: Nachdem das Quarzrohr mit dem Silberarsenat an seinen Platz gebracht war, wurde ein Strom von Chlorwasserstoffgas durch das Rohr geleitet und das Rohr langsam durch Pinzetten mit Platinspitzen gedreht, um das Salz vollständig der Wirkung des Gases auszusetzen. Wenn dies beim Beginn der Reaktion nicht geschah, so backte stets das Salz im Rohr zusammen, wodurch die Einwirkung der Säure weniger schnell erfolgte. Das Chlorwasserstoffgas wurde getrocknet durch drei Türme, die Perlen mit konzentrierter Schwefelsäure enthielten. Der Apparat zur Erzeugung und Reinigung der Säure war ganz aus Glas hergestellt.

Bei den ersten Versuchen wurde das Salz bei Beginn der Reaktion gleich schwach erhitzt. Allem äusseren Anschein nach war es nach wenigen Stunden vollständig in Silberchlorid verwandelt. Beim Schmelzen jedoch zeigte es ein sehr wolkiges Aussehen wegen der Gegenwart beträchtlicher Arsenmengen, die nicht vollständig entfernt werden konnten, selbst wenn man das Silberchlorid 8 Stunden lang in einem Strom von Chlorwasserstoffgas schmolz. Dies ist die Ursache dafür, dass man grössere Mengen von Arsen in dem bei den ersten Analysen erhaltenen Silberchlorid auffand. Weiterhin wird durch die Länge der Erhitzung auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Silberchlorid die Erklärung dafür gegeben, dass sich bei diesen Versuchen grössere Mengen von verflüchtigtem Silberchlorid fanden.

Nachdem man einige Erfahrung gesammelt hatte, erwies es sich als das beste, das Salz zuerst in der Kälte 8 Stunden lang der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auszusetzen, sodann das Salz vorsichtig bis unterhalb seines Schmelzpunktes 10—15 Stunden zu erhitzen und es schliesslich nur 5—10 Stunden länger eben im Schmelzen zu erhalten. Wenn die Reaktion scheinbar zu Ende war, unterbrach man den Chlorwasserstoffstrom und liess etwa 15 Minuten trockene Luft durch das Rohr gehen, um die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Sodann liess man das Silberchlorid in einer gleichförmigen dünnen Schicht auf der Innenseite des Quarzrohres fest werden, indem man das Rohr während des Erstarrens herumdrehte. Hierauf schob man den Platindraht, den man beim Wägen der Röhre brauchte, darüber, brachte das Rohr in den Exsiccator und wog es, nachdem es einige Stunden bei der Wage gestanden hatte.

Um sicher zu sein, dass die Reaktion vollständig war, wurde das Silberchlorid nochmals geschmolzen und noch einige Stunden der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases ausgesetzt. In der Regel beobachtete man keine Gewichtsänderung. In allen Fällen erhielt man konstantes Gewicht beim dritten Erhitzen.

Nachdem man mit Sicherheit festgestellt hatte, dass nur eine geringe Menge Arsen — wenn überhaupt etwas — im Silberchlorid zurückblieb, wurde der Inhalt des Quarzrohres in Ammoniak gelöst und das Silberchlorid nochmals gefällt durch Kochen der Lösung zur Entfernung des Ammoniaks und durch Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure. Nach dem Eindampfen der Lösung brachte man sie in einen BERZELIUS-MARSHschen Apparat mit arsenfreiem Zink und Schwefelsäure und schlug den Arsenspiegel in einer Hart-

glascapillare in der gewöhnlichen Weise nieder. Der Wasserstoff wurde, bevor er in das Hartglasrohr trat, durch Calciumchlorid getrocknet und die Entwicklungsflasche mit Wasser gekühlt, um das Auftreten von Schwefelwasserstoff zu verhindern.

Den entstehenden Arsenspiegel verglich man mit der Photographie von Normalarsenspiegeln,¹ nachdem man an den Originalspiegeln festgestellt hatte, daß der Vergleich mit der Photographie vollkommen zufriedenstellend war. Die Korrektur wurde angebracht unter der Annahme, daß das Arsen im Silberchlorid als Arsenrichlorid vorhanden sei, obwohl die Korrektur viel kleiner wäre, wenn es als Silberarsenat vorhanden wäre. In jedem Falle ist die Korrektur für das verbleibende Arsen so gering, daß sie das Resultat fast nicht beeinflusst.

EBAUGH benutzte im wesentlichen dieselbe Erhitzungsmethode von Arsenat in Chlorwasserstoffsäure, allerdings bei geringerer Zeitdauer, so daß es wahrscheinlich ist, daß die benutzten geringen Arsenatmengen (kaum über 1 g bei einer Analyse) keine wägbaren Mengen von Arsen zurückhielten.

Das vorgelegte U-Rohr wurde sorgfältig mit verdünntem Ammoniak gewaschen und die Lösung, nachdem fast alles Ammoniak durch Kochen ausgetrieben war, auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Hierauf verglich man den Silbergehalt der Lösung im Nephelometer mit dem einer Normallösung von Silber, wobei man dafür Sorge trug, daß die Röhren nach Möglichkeit in derselben Weise behandelt wurden.

Die zweite Analysenmethode bestand im Erhitzen des Silberarsenats in einem Platinschiffchen, Auflösen des Arsenats in Salpetersäure nach dem Wägen und Fällen des Silbers als Chlorid oder Bromid. Das Platinschiffchen wurde erhitzt in einem Hartglasrohr, das zu einem Füllapparate² gehörte, durch den das Schiffchen in das Wägegglas übergeführt werden konnte, in dem es immer gewogen wurde, ohne daß es inzwischen der feuchten Luft ausgesetzt war. Schiffchen und Gläschen wurden durch Substitution durch Vergleich mit einem Gegengewicht, das in Gestalt und Volumen ähnlich war, gewogen.

Nach dem Wägen des Silberarsenats wurde Schiffchen nebst Inhalt in einen Kolben übergeführt und das Salz in warmer verdünnter Salpetersäure von der Dichte 1.15 gelöst. Das Wäge-

¹ SANGER, *Proc. Amer. Acad.* 26 (1891), 24; *Z. anorg. Chem.* 58, 121.

² RICHARDS UND PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59. — RICHARDS, *Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte*, S. 358.

fläschchen wurde mit Säure ausgespült und die Spülwässer der Hauptlösung hinzugefügt. Dann brachte man die Lösung sorgfältig in eine große Fällungsflasche mit Glasstopfen und verdünnte auf etwa 1 Liter.

Aus dem Gewicht des Silberarsenats berechnete man die Menge von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure, die zur Fällung des Silbers erforderlich war. Ein kleiner Überschuss der einen oder anderen Säure wurde dann auf ungefähr 600 cm verdünnt, und die Lösung langsam in die Silberarsenatlösung im Fällungskolben gegeben. Nachdem man einige Augenblicke umgeschüttelt hatte, liess man den Niederschlag unter gelegentlichem Schütteln mehrere Tage stehen.

Das gefällte Silberchlorid oder Silberbromid wurde sodann auf einem gewogenen Goochtiiegel gesammelt, nachdem es ungefähr zehnmal mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure — falls Silberchlorid vorlag — oder mit reinem Wasser — falls Silberbromid gefällt war — durch Dekantieren gewaschen war. Nach mehrstündigem Erhitzen im elektrischen Luftbad bei 150° und etwa zweistündigem Erhitzen bei 200° wurde der Niederschlag in einem Exsiccator gekühlt und gewogen.

Um die von dem Niederschlag zurückgehaltene Feuchtigkeit zu bestimmen, wurde er so vollständig wie möglich in einen kleinen Porzellantiegel gebracht und gewogen. Dann schmolz man das Salz durch Erhitzen des kleinen bedeckten Tiegels in einem grossen Tiegel und wog wieder.

Der mechanisch vom Goochtiiegel losgerissene Asbest, sowie eine kleine Menge Silberchlorid oder -bromid, die durch den Tiegel hindurchging, wurden auf einem kleinen Filter gesammelt, durch die man das Filtrat und die Waschwässer hindurch gofs, worauf man das Filterpapier in einem kleinen gewogenen Porzellantiegel verbrannte. Vor dem Wägen behandelte man die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure und einem Tropfen Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure und erhitzte nochmals.

Filtrat und Waschwässer wurden auf eine kleine Menge eingedampft. Die Fällungsflasche spülte man mit Ammoniak aus und das Spülwasser brachte man zu dem verdampften Filtrat und den Waschwässern, dann verdünnte man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bestimmte ihren Silbergehalt durch Vergleich mit Normal-Silberlösungen in dem Nephelometer.

Fällung und Aufsammlung der Silberhalogenide wurden in einem Raum ausgeführt, der nur mit rotem Licht beleuchtet wr.

Unlöslicher Rückstand.

Alle Silberarsenatproben enthielten nach dem Erhitzen auf 250° beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure eine geringe Menge eines unlöslichen Rückstandes, der sich nur in ziemlich konzentrierter Salpetersäure löste. Obwohl die Menge dieses Rückstandes sich scheinbar durch Einwirkung des Lichtes vermehrte, waren auch Arsenatproben, die vollständig in einem dunklen Zimmer hergestellt waren, nicht frei davon. Kein Reinigungsverfahren, dem man das bei der Darstellung des Silberarsenats benutzte lösliche Arsenat unterwarf, schien den geringsten Einfluß auf die Menge der unlöslichen Substanz auszuüben. Einer ähnlichen Erscheinung begegnete Dr. GRINNELL JONES bei der Darstellung von Silberphosphat.

Obwohl die Menge dieses Rückstandes in einem Gramm Silberarsenat, das wie bei den Analysen auf Silber behandelt worden war, nicht über 0.00005 g betrug, war es wichtig, seinen Silbergehalt zu bestimmen. Dies geschah in drei Fällen, wo man die Menge des Rückstandes absichtlich nach Möglichkeit vermehrt hatte, indem man Licht einwirken liefs. Man löste das Arsenat in verdünnter Salpetersäure und sammelte den Rückstand auf einem gewogenen Platin-Goochtiiegel, wobei man die abgerissenen Asbestfasern sorgfältig durch Filtration auf einem Papierfilter bestimmte. Das Gewicht des Rückstandes fand man durch abermalige Wägung des Tiegels. Nachdem der Rückstand in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht war, bestimmte man den Silbergehalt der Lösung durch Vergleich mit einer Normal-Silberlösung in einem Nephelometer.

Gewicht des Silberarsenats in g	Gewicht d. unlöslichen Rückstandes in g	Gewicht des Silbers in g	Prozente Silber
4.26	0.00198	0.00143	72.3
10.00	0.00228	0.00162	71.1
9.28	0.00657	0.00500	76.1

Mittel: 73.2

Berechnete % Ag in Silberarsenat: 70.0

Die erste der obigen Bestimmungen wurde ausgeführt mit einer Silberarsenatprobe, welche in einem Exsiccator einen Monat lang dem hellen Licht ausgesetzt gewesen war. Während dieser Zeit zeigte das Quarzrohr mit der Substanz keine merkliche Gewichtsänderung. Die dritte Bestimmung wurde gleichfalls ausgeführt mit

einer Salzprobe, die drei Wochen in trockenem Zustande dem hellen Licht ausgesetzt war. Bei der zweiten Bestimmung blieb das Salz eine Woche unter Wasser dem Licht ausgesetzt.

Zwei Tatsachen zeigen, daß die Gegenwart der geringen Menge des Rückstandes im Arsenat keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse gehabt haben konnte; zunächst wird die Bildung des unlöslichen Stoffes unter dem Einfluß von Licht nicht von einer Gewichtsänderung begleitet; zweitens ist der Silbergehalt des Rückstandes sehr nahe gleich dem des Silberarsenats. Nichtsdestoweniger wurde Sorge getragen, das Arsenat soweit wie möglich vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Silberarsenat.

T. W. RICHARDS¹ und andere haben bereits auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß es nicht möglich ist, eine in wässriger Lösung gebildete Substanz ohne Schmelzung vollständig zu trocknen, weil in Hohlräumen innerhalb des festen Stoffes Flüssigkeit mechanisch zurückgehalten wird. Das Silberarsenat kann nun zwar geschmolzen werden, doch ist die dazu notwendige Temperatur so hoch, daß eine teilweise Zersetzung des Salzes stattfindet; demnach kann der Gewichtsverlust beim Schmelzen nicht als zuverlässiges Maß des im Salz enthaltenen Wassers dienen. Da bei der Zersetzung des Salzes nur leicht kondensierbare Substanzen und Sauerstoff entstehen konnten, so wurde die Schwierigkeit im vorliegenden Falle dadurch überwunden, daß man gewogene Mengen des Salzes in einem Strome reiner trockener Luft schmolz und den Wasserdampf in einem gewogenen Phosphorpentoxydrohr auffing. Natürlich wurde mit großer Sorgfalt darauf geachtet, das bei den Wasserbestimmungen benutzte Salz in genau der gleichen Weise zu behandeln wie das bei den Analysen verwendete.

Das Verfahren war folgendes: Eine Salzprobe von fast demselben Reinheitsgrade wie die bei den Silberbestimmungen benutzte wurde in einem Kupferschiffchen gewogen, das vorher gereinigt und zur Entfernung organischer Substanzen in der Gebläselampe erhitzt war. Das Schiffchen setzte man in ein Hartglasrohr und erhitzte es 7—8 Stunden auf 250° im trockenen Luftstrom. Bei diesen Versuchen war die Luft vor ihrem Eintritt in die Trockentürme zuerst über heißes Kupferoxyd geleitet worden, um etwa darin ent-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 194.

haltene organische Stoffe zu oxydieren. Außerdem war die konzentrierte Schwefelsäure in den Trockentürmen mit einer kleinen Menge Kaliumbichromat erhitzt worden. Das eine Ende des Hartglasrohres stand mit dem Apparat, der die reine Luft lieferte, durch einen guten Schliff in Verbindung, wobei kein Schmiermittel zur Anwendung kam. Das andere Ende war an ein kleines Hartglasrohr angeschmolzen, das während der Schmelzung von einem feuchten Tuch umgeben war, wodurch die Kondensation etwa verflüchtigter Silber- oder Arsenbestimmungen erleichtert werden sollte. Tatsächlich fand nur eine sehr geringe Sublimation statt.

Um Silberarsenat in dem Hartglasrohr zu schmelzen, mußte die heißeste Flamme der Gebläselampe benutzt werden, wobei man das Rohr mit einem Halbzylinder aus Eisenblech bedeckte. Außerdem erwies es sich als notwendig, das Rohr mit Asbest und eng gewundenem Eisendraht auf mehrere Zoll an der Stelle, wo die Schmelzung stattfand, zu umhüllen, weil bei dieser Temperatur selbst das Hartglasrohr sehr weich wurde. Diese Vorrichtung diente zur gleichmäßigeren Verteilung der Hitze und zum Schutze des Rohres gegen Zerspringen bei dem Versuch.

Gerade vor dem Schmelzen des Salzes wurde ein sorgfältig gewogenes U-Rohr mit umsublimiertem Phosphorpentoxyd am Ende des Rohres angebracht und außerdem wurde ein zweites ähnliches Rohr angeordnet, das zum Schutze gegen etwa zurückdiffundierende Feuchtigkeit diente. Diese Phosphorpentoxydrohre waren mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen, die mit RAMSAYS Exsiccatorfett gedichtet waren.

Man erhitzte das Salz 25 Minuten mit der heißesten Flamme der Gebläselampe, worauf es vollständig geschmolzen war, und sodann wurde es 35 Minuten bei erheblich niedriger Temperatur gelassen, um sicher zu sein, daß alle Feuchtigkeit durch den Luftstrom in das Absorptionsrohr gebracht war. Zum Schluß wurde das Phosphorpentoxydrohr wieder gewogen.

Das Pentoxydrohr wurde durch Substitution gewogen unter Anwendung eines Gegengewichtes derselben Gröfse und desselben Gewichtes, welches mit Glasperlen gefüllt war. Vor dem Wägen wurden beide Rohre sorgfältig mit einem feuchten Tuch abgewischt, worauf sie eine Stunde in der Nähe des Wagekastens stehen blieben. Ein Hahn an jedem Rohr wurde geöffnet, unmittelbar bevor man es an die Wage hing, um Gleichgewicht zwischen innerem und äußerem Luftdruck herzustellen. Der Hahn des Gegengewichtes

wurde während der Wägung offen gelassen. Wegen der beträchtlichen Zeitdauer, die zur Erreichung des Gleichgewichtes auf der Wage erforderlich war, schien es nicht zulässig zu sein, den Hahn des Pentoxydrohres während der Wägung zu öffnen. Zur Prüfung auf das erste Gewicht des Pentoxydrohres wurde ein Hahn geöffnet und geschlossen und das Gewicht nochmals festgestellt. Gewöhnlich wurde keine Änderung bemerkt.

Da es möglich schien, daß das Hartglasrohr selbst bei der Erhitzung fast bis zum Schmelzen Spuren von Wasserdampf abgeben konnte, wurden zwei Blindversuche gemacht durch Erhitzen des leeren Hartglasrohres in genau derselben Weise wie bei den Wasserbestimmungen. Diese Versuche zeigten eine Gewichtszunahme des Pentoxydrohres von 0.00022 und 0.00037 g im Mittel also 0.00030 g. Diese Korrektur wurde bestätigt bei einem anderen Versuch, wo das Hartglasrohr 1 Stunde mit der Gebläselampe auf die höchste erreichbare Temperatur erhitzt wurde. Die beobachtete Gewichtszunahme des Absorptionsrohres betrug 0.00048 g. Eine negative Korrektur von 0.00030 g wurde bei jeder Wasserbestimmung angebracht; um die Feuchtigkeit zu berücksichtigen, wurde das Gewicht des Arsenats deswegen immer durch Abziehen von 0.000056 g für 1 g Salz korrigiert. EBAUGH berücksichtigte den Wassergehalt des Silberarsenats, welches bei 170° getrocknet worden war, nicht.

Gewicht des Silberarsenats in g	Gewicht des Wassers in g	Gewicht des Wassers für 1 g Salz
11.09	0.00083	0.000075
13.59	0.00073	0.000054
17.23	0.00085	0.000049
12.57	0.00057	0.000045

Mittel: 0.000056

Das spezifische Gewicht von Silberarsenat.

Um das scheinbare Gewicht des Silberarsenats auf das Vakuum zu korrigieren, bestimmte man sein spezifisches Gewicht aus der Menge des durch eine bestimmte Quantität des Salzes verdrängten Toluols. Das Toluol wurde zuerst durch Ätznatron getrocknet und dann destilliert, wobei man den ersten Teil des Destillates verwarf. Sein spezifisches Gewicht bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, betrug 0.8620. Man trug dafür Sorge, die Luft aus dem Arsenat zu

entfernen, wenn man es mit Toluol bedeckte, indem man das Pyknometer in einen ausgepumpten Exsiccator setzte.

Gewicht d. Silberarsenats im Vakuum in g	Gew. des verdrängten Toluols im Vakuum in g	Spez. Gew. von Silber- arsenat 25°/4°
5.1690	0.6688	6.662
5.6729	0.7350	6.652
Mittel: 6.657		

Die folgenden Vakuumkorrekturen wurden angebracht:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektion
Gewichte	8.3	
Toluol	0.862	+0.00126
Silberarsenat	6.657	+0.000036
Silberchlorid	5.56	+0.000071
Silberbromid	6.473	+0.000041

Wage und Gewichte.

Alle Wägungen wurden ausgeführt auf einer fast neuen kurz-armigen Troemnerwage, die bei einer Belastung von 50 g noch ein Fünzigstel Milligramm angab.

Die goldplattierten Sartoriusgewichte wurden mehrere Male sorgfältig auf 0.01 mg nach dem Verfahren von RICHARDS¹ geeicht. Sie kamen für keine andere Arbeit zur Anwendung.

Reihe I. 3 AgCl : Ag₃AsO₄.

Nr. der Analyse	Probe von Ag ₃ AsO ₄	Korr. Gew. von Ag ₃ AsO ₄ im Vakuum in g	Gew. von AgCl im Vakuum in g	Rückstand von AsCl ₃ in g	Verflüchtigtes AgCl in g	Korr. Gew. von AgCl im Vakuum in g	Verhältnis 3 AgCl : Ag ₃ AsO ₄
1	A	3.17276	2.94912	0.00004	0.00014	2.94922	0.929544
2	A	2.65042	2.46364	0.00004	0.00007	2.46367	0.929539
3	A	3.51128	3.26395	0.00001	0.00002	3.26396	0.929564
4	B	5.83614	5.42499	0.00001	0.00005	5.42503	0.929558
5	C	5.72252	5.31947	0.00001	0.00001	5.31947	0.929568
Mittel: 0.929555							

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 22 (1900), 144.

Reihe II. $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3AsO_4	Korr. Gew. von Ag_3AsO_4 im Vakuum in g	Gew. von AgCl im Vakuum in g	Gew. des Asbests in g	Gelöstes AgCl aus dem Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. von AgCl im Vakuum in g	Verhältnis $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$
6	C	4.59149	4.26815	0.00008	0.00012	0.00039	4.26796	0.929537
7	D	3.38270	3.14401	0.00037	0.00013	0.00015	3.14436	0.929542

Mittel: 0.929540

Mittel aller Analysen in Reihe I u. II: 0.929550

Prozente Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9609¹Reihe III. $3\text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3AsO_4	Korr. Gew. von Ag_3AsO_4 im Vakuum in g	Gew. von AgBr im Vakuum in g	Gew. des Asbest in g	Gelöstes AgBr aus dem Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum in g	Verhältnis $3\text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$
8	C	8.75751	10.66581	0.00008	0.00004	0.00040	10.66553	1.21787
9	D	6.76988	8.24529	0.00024	0.00007	0.00015	8.24545	1.21796
10	D	5.19424	6.32569	0.00017	0.00009	0.00005	6.32590	1.21787
11	D	5.33914	6.50251	0.00009	0.00006	0.00008	6.50258	1.21791
12	E	8.24054	10.03497	0.00053	0.00014	0.00012	10.03552	1.21782
13	E	7.57962	9.23134	0.00021	0.00005	0.00013	9.23147	1.21793
14	E	6.05230	7.37066	0.00038	0.00005	0.00003	7.37106	1.21789

Mittel: 1.21789

Prozente Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9622²Mittel der Prozente Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9616Reihe IV. $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3AsO_4	Korr. Gew. von Ag_3AsO_4 im Vakuum in g	Gew. von AgCl im Vakuum in g	Rückstand von AsCl_3 in g	Verflüchtigtes AgCl in g	Korr. Gew. von AgCl im Vakuum in g	Verhältnis $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$
15	F	4.67268	4.34393	0.00006	0.00002	4.34389	0.929636
16	F	7.71882	7.17602	0.00007	0.00002	7.17597	0.929672
17	G	5.28049	4.90908	0.00001	0.00001	4.90908	0.929664
18	G	4.25346	3.95422	0.00000	0.00002	3.95424	0.929652
19	G	3.47340	3.22892	0.00000	0.00001	3.22893	0.929616
20	G	5.17269	4.80877	0.00000	0.00002	4.80879	0.929650
21	G	4.10766	3.81856	0.00000	0.00002	3.81858	0.929624

Mittel: 0.929645

¹ Ag : AgCl = 0.752632 : 1.000000. RICHARDS und WELLS, Publ. Carn. Inst. Nr. 28 (1905).² Ag : AgBr = 0.574453 : 1.000000. BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 201.

Reihe V. $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3AsO_4	Korr. Gew. v. Ag_3AsO_4 im Vakuum in g	Gew. v. AgCl im Vakuum in g	Gew. des Asbests in g	Gelöst. AgCl aus d. Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. v. AgCl im Vak. in g	Verhältnis $3\text{AgCl} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$
22	G	5.47133	5.08686	0.00009	0.00014	0.00066	5.08643	0.929652

Mittel aller Analysen von Reihe V u. VI: 0.929646

Prozente Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9681Reihe VI. $3\text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3AsO_4	Korr. Gew. v. Ag_3AsO_4 im Vakuum in g	Gew. v. AgBr im Vakuum in g	Gew. des Asbests in g	Gelöst. AgBr aus d. Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum in g	Verhältnis $3\text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{AsO}_4$
23	G	4.96261	6.04438	0.00004	0.00010	0.00012	6.04440	1.217988
24	G	5.31743	6.47645	0.00015	0.00009	0.00011	6.47658	1.217991
25	G	4.46882	5.44273	0.00026	0.00011	0.00010	5.44300	1.217995
26	G	4.16702	5.07533	0.00010	0.00004	0.00008	5.07539	1.217990

Mittel: 1.217991

Prozente Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9678Mittel der Prozente von Ag in Ag_3AsO_4 : 69.9680**Besprechung der Resultate.**

Zu den verstehenden Tabellen ist zunächst zu bemerken, daß die Ergebnisse je nach der angewandten Probe des Arsenats in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden können: Die Reihen I, II und III mit den Proben A bis E geben Werte für den Prozentgehalt des Silbers im Arsenat, die niedriger liegen als die Zahlen der Reihen IV, V und VI mit den Proben F und G.

Zweitens geben beide Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses von Arsenat zu Chlorid im wesentlichen identische Werte. Dies zeigt sich durch die Übereinstimmung von Reihe I und II mit Reihe IV und V.

Schließlich stimmt der Prozentgehalt an Silber im Silberarsenat, wie er in Reihe I und II gefunden wurde, innerhalb weniger als 0.002 % mit dem Wert aus Reihe III überein. Diese Übereinstimmung, sowie die Gleichheit der einzelnen Analysen jeder Reihe zeigt die Gleichmäßigkeit des benutzten Materiales, sowie die Reinheit von Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure und auch

die Genauigkeit der analytischen Arbeit. Die Übereinstimmung der Reihen IV und V mit Reihe VI ist noch enger.

In der folgenden Tabelle sind die Ausgangsubstanzen für die verschiedenen Silberarsenatproben zusammengestellt:

Probe A	$\text{Na}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$	Probe E	$\text{Na}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$
„ B	Na_2HAsO_4	„ F	Na_3AsO_4
„ C	Na_2HAsO_4	„ G	Na_3AsO_4
„ D	$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$		

Es ist zu erwarten, daß die Basizität, welche durch die Hydrolyse bedingt ist, am meisten ausgeprochen wäre bei den Proben F und G, weniger bei A und E, noch weniger bei D und am wenigsten bei den Proben B und C. Bei den Proben B und C sammelt sich bei der Fällung des Silberarsenats Säure in der Lösung an. Beim Vergleich der Werte mit den verschiedenen Silberarsenatproben muß bemerkt werden, daß okkludiertes basisches Salz den scheinbaren Prozentgehalt des Silbers im Arsenat erhöhen würde. Bei den Proben F und G sind die Versuchsbedingungen der Okklusion von basischem Salz am günstigsten und tatsächlich geben diese beiden Proben einen höheren Prozentgehalt an Silber als die anderen. Andererseits zeigt sich, daß die Ansammlung von Säure in der Lösung, in welcher die Fällung des Silberarsenats stattfindet, nicht die Okklusion saurer Salze begünstigt, da die Proben B und C Resultate ergeben, die genau mit den bei A, D und E gefundenen übereinstimmen. Diese zwei Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die Proben A bis E normales dreibasisches Silberarsenat darstellen, und daß die Proben F und G basische Verunreinigungen enthalten.

Um das Atomgewicht des Arsens aus dem Prozentgehalt des Silberarsenats an Silber zu berechnen, ist die Kenntnis des Verhältnisses der Atomgewichte von Silber und Sauerstoff notwendig. Da über dies Verhältnis einige Unsicherheit besteht, wurden die Berechnungen auf der Basis mehrerer möglicher Werte für Silber ausgeführt, während man für Sauerstoff den Wert 16.000 annahm. Dies geschah nur für die Resultate der Reihen I, II und III, da diese wie gezeigt wurde, dem wahren Wert wahrscheinlich näher liegen, als die von Reihe IV, V und VI. Die Differenz zwischen den beiden Reihen von Resultaten beläuft sich nur auf 0.06% im Atomgewicht des Arsens.

	Reihe I u. II	Reihe III
Für Ag = 107.93, As =	75.026	75.017
„ Ag = 107.88, As =	74.961	74.953
„ Ag = 107.85, As =	74.923	74.914

Wenn die Ergebnisse von Reihe I und II mit denen von Reihe III zu einem Mittelwert vereinigt werden, so erhält man:

für Ag = 107.930	As = 75.021
„ Ag = 107.880	As = 74.957
„ Ag = 107.850	As = 74.918

Das Atomgewicht von Arsen soll in diesem Laboratorium weiter untersucht werden.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Methoden zur Darstellung des normalen Trisilberarsenats wurden angegeben.
2. Es ist gezeigt worden, daß das durch Trinatriumarsenat gefällte Trisilberarsenat wahrscheinlich basische Verunreinigungen okkludiert enthält.
3. Es wurde gezeigt, daß Silberarsenat ohne Schmelzung nicht vollständig getrocknet werden kann.
4. Das spezifische Gewicht des nicht geschmolzenen Trisilberarsenats ergibt sich zu 6.66 bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°.
5. Der Prozentgehalt von Silber in Silberarsenat wurde nach drei gut übereinstimmenden Methoden zu 69.9616 gefunden.
6. Mit verschiedenen Werten für das Atomgewicht des Silbers, bezogen auf Sauerstoff = 16.000 erhält man die folgenden Zahlen für das Atomgewicht des Arsens:

für Ag = 107.93	As = 75.02
„ Ag = 107.88	As = 74.96
„ Ag = 107.85	As = 74.92

Eine Stiftung der Carnegie Institution of Washington hat uns bei der Ausführung dieser Untersuchung sehr unterstützt. Ebenso sind wir dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele der notwendigen Platinapparate zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chem. Labor. of Harvard University, 21. Nov. 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1909.

Die gravimetrische Bestimmung von Silber als Chromat.

Von

F. A. GOOCH und ROLAND S. BOSWORTH.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung² aus diesem Laboratorium ist gezeigt worden, daß die Fällung des Silberchromats aus der schwach essigsauren Lösung eines löslichen Chromats vollständig erfolgt durch Zusatz von Silbernitrat in beträchtlichem Überschuß, und daß die genaue Bestimmung des Chroms in einem löslichen Chromat oder Bichromat ausgeführt werden kann durch Behandeln ihrer Lösungen mit Silbernitrat, indem man zuerst die Lösung ammoniakalisch macht, dann mit Essigsäure schwach ansäuert, den Niederschlag in den Filtertiegel bringt und dort mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat alle fremden Stoffe bis auf das Reagens entfernt, das Auswaschen vorsichtig mit wenig Wasser in kleinen Mengen beendet und den getrockneten oder schwach erhitzten Rückstand von Silberchromat zur Wägung bringt. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, daß man das Chrom im Augenblick der Fällung in Form von Chromat und nicht von Bichromat verwendet, und dafür Sorge trägt, daß ein Überschuß von Silbernitrat fast bis zur Beendigung des Auswaschens vorhanden ist. Die vorliegende Mitteilung enthält die Bedingungen, unter denen man — eine Umkehrung des soeben beschriebenen Verfahrens — Silber vollständig als Chromat fällen kann.

Bei den ersten Versuchen wurde eine Lösung von Kaliumbichromat allmählich entweder in geringem, oder in großem Überschuß zu einer siedenden Silbernitratlösung gegossen. Die Mischung

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² GOOCH und WEED, *Amer. Journ. Sci.* **26** (1908), 85; *Z. anorg. Chem.* 1908.

wurde abgekühlt und mit Ammoniak behandelt, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag aufgelöst hatte. Sodann setzte man Essigsäure zu, bis die Lösung schwach sauer war, liefs den Niederschlag eine halbe Stunde absitzen, filtrierte über Asbest im Filtertiegel, wusch mit wenig Wasser, trocknete und wog. In allen Fällen war das gefundene Silberchromat zu wenig und die Prüfung des Filtrates mit Chlorwasserstoffsäure zeigte die Gegenwart eines löslichen Silbersalzes. Die Fehler stiegen auf einige Milligramm an und wechselten mit den Bedingungen. Verdünnung der ursprünglichen Lösung und längeres Auswaschen mit Wasser vergrößerten den Fehler. Zusatz von Alkohol hatte keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit des Niederschlages. Verdampfen zur Trockne und Überführen durch eine verdünnte Kaliumbichromatlösung, sowie das schließliche vorsichtige Auswaschen mit Wasser in kleinen Portionen verminderte die Menge des löslichen Salzes, doch wurde hierdurch der Verlust nie unter 2—3 mg gebracht für Volumina von 100 ccm. Auflösung des ersten Niederschlages in Ammoniak und abermalige Ausfällung durch Einkochen auf ein kleines Volumen zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks hob gleichfalls nicht vollständig die Löslichkeit des Silbersalzes auf, die zurückzuführen zu sein scheint auf die Neigung des Ammoniumchromats, unter Verlust von Ammoniak aus der siedenden Lösung in Bichromat überzugehen. Bei den folgenden Versuchen wurde deswegen Kaliumchromat als Fällungsmittel benutzt. In Tabelle 1, A sind die Einzelheiten der Versuche angeführt, bei denen ein Überschufs von Kaliumchromat zu Silbernitrat gesetzt wurde, worauf man die Lösung kochte, den Niederschlag auf ein Asbestfilter im Filtertiegel mit Hilfe einer verdünnten Lösung von Kaliumchromat brachte, mit kleinen Mengen Wasser auswusch und den Rückstand nach dem Trocknen in schwacher Wärme als Silberchromat wog. Bei diesen Versuchen fand man im Filtrat kein Silber, aber der Niederschlag war nicht so grob krystallinisch und nicht so leicht auswaschbar wie der durch Entfernung des Ammoniaks aus einer ammoniakalischen Lösung abgeschiedene. Bei den anderen Versuchen von Tabelle 1 wurde deswegen der erste Niederschlag in Ammoniak gelöst und durch Kochen der Lösung wieder gefällt. Bei den Versuchen unter B wurde bis zur Trocknis eingedampft, bei denen unter C beendigte man die Konzentrierung bei einem Volumen von 10—15 ccm. Bei all diesen Versuchen war die Fällung vollständig, da die Filtrate mit Chlorwasserstoffsäure nicht mehr die Silberreaktion gaben.

Tabelle 1.

Ag, angew. als AgNO_3		Angew. K_2CrO_4		Gef.	Gef.	Fehler,
Vol. der	Gew. des	Vol. der	Gew.	Ag_2CrO_4	Ag	bezogen
Lösung	Ag	Lösung				auf Ag
ccm	g	ccm	g	g	g	g

A

Fällung durch K_2CrO_4 .

15	0.1652	50	0.3	0.2536	0.1649	-0.0003
10	0.1101	50	0.3	0.1693	0.1101	0.0000
25	0.1437	50	0.3	0.2200	0.1436	-0.0001
25	0.1437	50	0.3	0.2210	0.1437	0.0000

B

Fällung durch K_2CrO_4 , Behandlung mit NH_4OH und Eindampfen zur Trockne.

25	0.1348	50	0.3	0.2077	0.1351	+0.0003
30	0.1618	50	0.3	0.2500	0.1626	+0.0008
30	0.1618	50	0.3	0.2520	0.1639	+0.0021

C

Fällung mit K_2CrO_4 , Behandlung mit NH_4OH und Eindampfen auf 10–15 ccm.

25	0.1576	50	0.3	0.2422	0.1575	-0.0001
25	0.1576	50	0.3	0.2414	0.1570	-0.0006
50	0.3152	50	0.3	0.4852	0.3155	+0.0003
50	0.3152	50	0.3	0.4843	0.3149	-0.0003
50	0.3152	50	0.3	0.4847	0.3152	0.0000

D

Fällung mit K_2CrO_4 , Behandlung mit NH_4OH und Einkochen auf 10–15 ccm in Gegenwart von 1 g Natriumnitrat.

10	0.1101	50	0.3	0.1693	0.1101	0.0000
15	0.1652	50	0.3	0.2536	0.1649	-0.0003

Die hohen Resultate, die man bei den Versuchen unter B erhielt, sind ohne Zweifel auf den Einschluss fremder Stoffe im Silberchromat zurückzuführen, welches bei der vollständigen Verdampfung im zusammengebackenen Zustande zurückbleibt. Die besseren Resultate bei den Versuchen unter C sind offenbar auf die Tatsache zurückzuführen, daß hier die Verdampfung nicht zu weit getrieben wurde. Die Versuche unter D zeigen, daß Gegenwart von 1 g Natriumnitrat keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit von Silberchromat hervorruft. Es ist klar, daß die Fällung durch Kaliumchromat in neutraler Lösung praktisch vollständig ist, und daß genaue Bestimmungen gemacht werden können, wenn man sogleich filtriert oder wenn man den Niederschlag in Ammoniak löst, durch

Einkochen auf ein Volumen von 10–15 ccm wieder fällt, dann filtriert, trocknet und wägt.

In manchen Fällen ist es wünschenswert, Silber aus Lösungen zu bestimmen, die freie Salpetersäure enthalten; demnach wurde der Einfluß der freien Salpetersäure auf dies Verfahren untersucht. Wenige qualitative Versuche zeigten, daß die Lösungswirkung der Salpetersäure aufgehoben werden könne, wenn man das Fällungsmittel Kaliumchromat in solchen Mengen anwendet, daß noch ein Überschufs davon vorhanden bleibt, wenn bereits die Salpetersäure zur Bildung von Kaliumbichromat verbraucht ist. Die Einzelheiten von einigen dieser Versuche sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ag in AgNO ₃ g	HNO ₃ g	K ₂ CrO ₄				Silber im Filtrat
		zur Bildung v. Ag ₂ CrO ₄ g	zur Bildung v. K ₂ Cr ₂ O ₇ mit HNO ₃ , g	Theoret. erforderl. g	Vor- handen g	
0.1376	0.063	0.1241	0.1946	0.3187	0.3172	Gefunden
0.1376	0.063	0.1241	0.1946	0.3187	0.3172	„
0.0550	0.063	0.0496	0.1946	0.2442	0.3172	Nichts
0.0550	0.063	0.0496	0.1946	0.2442	0.3172	„
0.1376	0.063	0.1241	0.1946	0.3187	0.3806	„
0.1376	0.063	0.1241	0.1946	0.3187	0.4758	„
0.1376	0.095	0.1241	0.2919	0.4160	0.4758	„
0.1376	0.126	0.1241	0.3892	0.5133	0.6344	„
0.1376	0.158	0.1241	0.4865	0.6106	0.7930	„

In Tabelle 3 sind die Resultate von quantitativen Versuchen wiedergegeben, bei denen die Fällung in Gegenwart von Salpetersäure stattfand unter Anwendung des notwendigen Kaliumchromatsüberschusses. Bei den Versuchen unter A wurde der Niederschlag sogleich abfiltriert ohne abermalige Lösung in Ammoniak und Ausfällung durch Kochen. Bei den Versuchen unter B fand die Ammoniakbehandlung statt zur Umwandlung des weniger krystallinischen Niederschlages in die für die Filtration und das Waschen besser geeignete Form.

So scheint es, daß aus Silbernitratlösungen, die freie Salpetersäure enthalten, Kaliumchromat das Silberchromat vollständig ausfällt, vorausgesetzt, daß von ersterem so viel vorhanden ist, daß die Salpetersäure unter Bildung von Kaliumbichromat verbraucht

Tabelle 3.

Ag, angew. als AgNO ₃		K ₂ CrO ₄ , angew.		HNO ₃		Gef. Ag ₂ CrO ₄	Gef. Ag	Fehler, bezogen auf Ag
Vol. der Lösung ccm	Gew. g	Vol. der Lösung ccm	Gew. g	Vol. ccm	Gew. g	g	g	g

A

Fällung durch K₂CrO₄ in Gegenwart von HNO₃.

25	0.1355	50	0.9	10	0.182	0.2091	0.1360	+0.0005
25	0.1355	50	0.9	10	0.182	0.2081	0.1353	-0.0002
25	0.1355	50	0.9	10	0.182	0.2090	0.1360	+0.0005
25	0.1355	50	0.9	10	0.182	0.2075	0.1349	-0.0006
25	0.1355	50	0.9	10	0.182	0.2090	0.1360	+0.0005

B

Fällung durch K₂CrO₄ in Gegenwart von HNO₃, Behandlung mit NH₄OH und Einkochen auf 10–15 ccm.

25	0.1348	50	0.6	10	0.063	0.2076	0.1350	+0.0002
25	0.1348	50	0.6	10	0.063	0.2068	0.1344	-0.0004
25	0.1348	50	0.6	10	0.063	0.2072	0.1347	-0.0001
25	0.1348	50	0.6	10	0.063	0.2074	0.1348	0.0000
25	0.1348	50	0.6	10	0.063	0.2070	0.1346	-0.0002

werden kann, nachdem vorher das Silbersalz gebildet ist. Der so gleich filtrierte oder durch Behandlung mit Ammoniak und Einkochen der Lösung auf ein kleines Volumen in eine besser krystallinische Form übergeführte Niederschlag kann mit verdünnter Kaliumchromatlösung auf das Asbestfilter gebracht und ohne merklichen Verlust mit kleinen Mengen Wasser vorsichtig ausgewaschen werden. Das Gewicht des bei mäßiger Hitze getrockneten Silberchromats kann zur sicheren Berechnung des ursprünglich vorhandenen Silbers dienen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1909.

Methode zur jodometrischen Bestimmung von Silber unter Anwendung von Kaliumchromat als Fällungsmittel.

Von

F. A. GOOCH und ROLAND S. BOSWORTH.¹

In der vorstehenden Mitteilung ist gezeigt worden, daß unter geeigneten Vorsichtsmafsregeln Silber in Form von Silberchromat gefällt und genau bestimmt werden kann. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz eines hinreichenden Überschusses von Kaliumchromat zu einer Lösung von Silbernitrat, selbst in Gegenwart geringer Mengen von Salpetersäure, eine vollständige Fällung des Silbers als Chromat erzielt werden kann, und daß der so erhaltene Niederschlag mit Hilfe einer verdünnten Kaliumchromatlösung auf das Asbestfilter gebracht und ohne merklichen Verlust an Silberchromat mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen werden kann. Aus dieser vollständigen Fällung von Silberchromat durch Kaliumchromat müßte es möglich sein, eine Methode zur jodometrischen Bestimmung des Silbers abzuleiten, entweder durch Bestimmung des Chromsäureions des gefällten und gewaschenen Silberchromats oder durch Bestimmung des Chromsäureions des Kaliumchromats, das nach der Fällung des Silbersalzes durch eine bekannte Menge titrierter Kaliumchromatlösung verbleibt.

Für die Untersuchung des letzteren Verfahrens wurde eine bekannte Menge Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt im Überschufs zur Silbernitratlösung zugesetzt. Den Niederschlag löste man in Ammoniak und fällte ihn wieder aus durch Einkochen auf 10 bis 15 ccm. Den zweiten krystallinischen Niederschlag filtrierte man auf Asbest ab und wusch ihn mit der kleinstmöglichen Menge Wassers in kleinen Portionen. Das Filtrat behandelte man mit Kaliumjodid und Schwefelsäure, worauf das freie Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Die Differenz zwischen dem Silberwert des so gefundenen

¹ Aus dem Amer. Journ. Sc. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

Jods und dem des angewandten Kaliumbichromats wurde als Maß für das vorhandene Silber genommen. In Tabelle 1 sind die Einzelheiten von Versuchen mitgeteilt, die nach diesem Verfahren ausgeführt wurden.

Tabelle 1.

Angew. Vol. der Lösung ccm	Silber Gew g	Angew. K_2CrO_4 g	Verbrauchtes $Na_2S_2O_3$ ccm	Gef. Silber g	Fehler, be- zogen auf Ag g
20	0.1261	0.3039	26.54	0.1262	+0.0001
25	0.1576	0.3039	22.61	0.1575	-0.0001
15	0.0946	0.3293	30.51	0.0946	0.0000
15	0.0946	0.3293	30.60	0.0940	-0.0006
15	0.0946	0.3293	30.57	0.0941	-0.0005
15	0.0946	0.3293	30.55	0.0945	-0.0003
19.98	0.1260	0.3293	32.20	0.1255	-0.0005
20	0.1261	0.3293	32.09	0.1263	+0.0002
20	0.1261	0.3293	32.10	0.1263	+0.0002
25	0.1576	0.3293	27.30	0.1576	0.0000

In Tabelle 2 sind die Resultate ähnlicher Versuche mitgeteilt, bei denen die Fällung in Gegenwart von Natriumnitrat stattfand.

Tabelle 2.

Angew. Vol. d. Lösung ccm	Silber Gew. g	K_2CrO_4		$NaNO_3$	Verbr. $Na_2S_2O_3$ ccm	Gef. Silber g	Fehler, be- zogen auf Ag g
		Vol. ccm	Gewicht g	g			
10	0.1101 ¹	37	0.2436 ¹	1	20.47 ¹	0.1107	-0.0006
10	0.1101	37	0.2436	1	20.53	0.1103	+0.0002
10	0.1101	25	0.1647	1	9.07	0.1097	-0.0004
10	0.1101	27	0.1778	1	11.02	0.1096	-0.0005
15	0.0862 ²	30	0.1974 ¹	2	17.14 ¹	0.0859	-0.0003
15	0.0862	30	0.1974	1	17.05	0.0865	+0.0003
15	0.0862	30	0.1974	1	17.14	0.0859	-0.0003
25	0.1437	50	0.3294	10	28.53	0.1435	-0.0002

Da, wie bereits in der vorstehenden Mitteilung gezeigt ist, relativ große Kaliumchromatmengen notwendig sind, um vollständige Fällung des Silberchromats in Gegenwart von Salpetersäure zu bewirken, so schien das obige Verfahren weniger geeignet zur Bestimmung des Silbers in salpetersaurer Lösung als das Verfahren, bei dem das gefällte und gewaschene Silberchromat bestimmt wird.

¹ Annähernd N/10.² Annähernd N/20.

Im folgenden sind die Resultate aufgeführt. Zu der salpetersauren Silberlösung wurde überschüssiges Kaliumchromat hinzugesetzt, so daß die Salpetersäure unter Bildung von Kaliumbichromat aufgenommen wurde. Der Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst und die Fällung durch Einkochen auf 10—15 ccm bewirkt. Der zweite krystallinische Niederschlag wurde durch eine verdünnte Kaliumchromatlösung auf das Asbestfilter gebracht, mit einer möglichst geringen Wassermenge in kleinen Portionen gewaschen und in wenigen Kubikzentimetern einer starken Kaliumjodidlösung gelöst. Die Lösung in Kaliumjodid wurde verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das freigemachte Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert und als Maß des vorhandenen Silbers betrachtet. In Tabelle 3 sind die Einzelheiten der nach diesem Verfahren ausgeführten Versuche angegeben.

Tabelle 3.

Angew. Vol. der Lösung ccm	Silber Gew. g	Vorhand. HNO ₃ g	K ₂ CrO ₄ Gew. g	Verbr. Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gef. Silber g	Fehler, be- zogen auf Ag g
25	0.1348	0.063	0.60	18.35	0.1342	−0.0006
20	0.1078	0.063	0.65	14.67	0.1073	−0.0005
15	0.0808	0.063	0.65	11.06	0.0809	+0.0001
15	0.0808	0.063	0.65	10.96	0.0802	−0.0006
20	0.1078	0.063	0.65	14.67	0.1073	−0.0005
30	0.1618	0.063	0.75	22.02	0.1610	−0.0008
20	0.1078	0.063	0.65	14.71	0.1075	−0.0003
25	0.1348	0.063	0.65	18.41	0.1347	−0.0001
25	0.1348	0.063	0.65	18.41	0.1347	−0.0001
20	0.1078	0.063	0.65	14.74	0.1078	0.0000

Die erhaltenen Resultate rechtfertigen den Schluss, daß Silber genau durch Fällen als Silberchromat unter Anwendung eines hinreichenden Überschusses von Kaliumchromat, Auflösen des gebildeten Niederschlages in Ammoniak, nochmalige Fällung durch Einkochen auf ein kleines Volumen und jodometrische Bestimmung des in Verbindung mit Silber stehenden Chromations oder des Chromations des Kaliumchromats, welches nach der Fällung des Silbers mit einer bekannten Menge titrierter Kaliumchromatlösung zurückbleibt, bestimmt werden kann.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1909.

Die Bestimmung von Vanadin- und Arsensäure und von Vanadin- und Antimonsäure nebeneinander.

Von

GRAHAM EDGAR.¹

Arsen und Vanadium.

Das fast ständige gemeinschaftliche Vorkommen von Arsen und Vanadium in den Mineralien, die zur Herstellung dieser Stoffe dienen, stellt häufig die Aufgabe, sie zu trennen und zu bestimmen; infolgedessen sind zahlreiche analytische Verfahren für diesen Zweck angegeben worden. CARNOT² fällt alle Arsensäure durch Kochen mit einem Strontiumsalz in schwach ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Ammoniumsalzen. GIBBS³ fällt das Arsen als Trisulfid aus einer vorher mit Schwefeldioxyd reduzierten Lösung und bestimmt das Vanadium im Filtrat durch Titration mit Kaliumpermanganat. SCHMITZ-DUMONT⁴ benutzte Schwefelwasserstoff unter Druck zur Ausführung der Trennung. FRIEDHEIM und MICHAELIS⁵ trennen nach Reduktion der arsen- und vanadinhaltigen Lösung das erstere durch wiederholte Destillation mit Methylalkohol und Salzsäure ab. FIELDS und SMITH⁶ verflüchtigen das Arsen durch Erhitzen der trockenen Sulfide von Arsen und Vanadium in einem Chlorwasserstoffstrom zwischen 100° und 250°. FRIEDHEIM, DECKER und DIEM⁷ empfehlen die Verflüchtigung des Arsens durch Destil-

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Compt. rend.* 104, 1803.

³ *Chem. Journ.* 7, 230.

⁴ Inaug.-Diss., Berlin 1891.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1414.

⁶ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1051.

⁷ *Zeitschr. analyt. Chem.* 44, 648.

lation mit Kaliumjodid und Salzsäure unter Durchleitung von Wasserstoff durch den Apparat während der Operation.

Bei der vorliegenden Untersuchung wird jede Trennung von Arsen und Vanadium vermieden, indem ein Verfahren zur Anwendung kommt, bei dem durch verschiedenartige Reduktionswirkungen diese Elemente nebeneinander bestimmt werden. Wenn man eine Lösung von Arsen- und Vanadinsäure mit Wein- oder Oxalsäure kocht, so wird die Vanadinsäure zu Tetroxyd reduziert und kann in alkalischer Lösung durch Jod nach der Gleichung $V_2O_4 + J_2 + H_2O = V_2O_5 + 2HJ$ wieder oxydiert werden.¹

Wenn eine Arsen- und Vanadinsäure enthaltende Lösung mit Schwefeldioxyd unter geeigneten Bedingungen reduziert wird, so findet Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure und der Vanadinsäure zu Tetroxyd statt, so daß nach dem Wegkochen des überschüssigen Reduktionsmittels die Oxydation durch Jod in alkalischer Lösung nach der folgenden Gleichung $As_2O_3 + V_2O_4 + 3J_2 + 3H_2O = As_2O_5 + V_2O_5 + 6HJ$ verlaufen muß, so daß das verbrauchte Jod der Summe der beiden Oxyde entspricht. Wenn dann aliquote Teile derselben Lösung in der oben beschriebenen Weise behandelt werden, so kann man offenbar durch Titration der durch Weinsäure reduzierten Lösung das vorhandene Vanadium bestimmen und durch Titration der mit Schwefeldioxyd reduzierten Lösung die Summe von Arsen und Vanadium, so daß die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung zur Oxydation des vorhandenen Arsens gedient haben.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, die mit Lösungen ausgeführt wurden, welche Arsensäure und Vanadinsäure in verschiedenen Verhältnissen enthielten. Die Arbeitsweise war im einzelnen die folgende: Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt und der eine von diesen mit 1—2 g Weinsäure oder Oxalsäure gekocht, bis durch die Blaufärbung von Vanadiumtetroxyd vollständige Reduktion angezeigt wurde. Dann kühlte man die Lösung ab, neutralisierte fast mit Kaliumbicarbonat und setzte einen Überschufs von Jodlösung hinzu. Hierauf vervollständigte man die Neutralisation, fügte überschüssiges Bicarbonat hinzu und ließ die Lösung $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Das überschüssige Jod wurde dann mit einer titrierten Arsenigsäurelösung entfärbt und die

¹ BROWNING, *Z. anorg. Chem.* 7, 158. — BROWNING und GOODMAN, *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* 2, 355.

Lösung schliesslich nach Zusatz von Stärke bis zur Blaufärbung titriert. Die Ergebnisse dieser Titration sind unter I in Tabelle 1 angegeben.

Den zweiten Teil der Lösung brachte man in eine kleine Druckflasche und säuerte ihn schwach mit Schwefelsäure an. Hierauf fügte man 25 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure hinzu, schloß die Flasche und erhitze eine Stunde lang im Dampfbad. Nach dem Abkühlen öffnete man die Flasche, goß die Lösung in einen Erlenmeyerkolben und kochte zur Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds, wobei man Kohlendioxyd in die Flüssigkeit leitete, um die letzten Spuren des Reduktionsmittels zu entfernen. Die Lösung wurde dann abgekühlt, beinahe mit Kaliumbicarbonat neutralisiert und wie vorher überschüssiges Jod hinzugefügt. Nach Beendigung der Neutralisation und Zusatz eines Überschusses von Bicarbonat ließ man die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und bestimmte das überschüssige Jod mit Arsentrioxylösung wie vorher. Die Ergebnisse sind unter II in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Angew. V_2O_5 in g	Gef. V_2O_5 in g	Fehler in V_2O_5 in g	Angew. As_2O_5 in g	Gef. As_2O_5 in g	Fehler in As_2O_5 in g	I. N/10 Jodlösung in ccm	II. N/10 Jodlösung in ccm
0.1183	0.1181	-0.0002	0.0960	0.0961	+0.0001	12.95	29.65
0.1183	0.1183	± 0.0000	0.0960	0.0962	+0.0002	12.97	29.70
0.1183	0.1182	-0.0001	0.0960	0.0962	+0.0002	12.96	29.70
0.0591	0.0593	+0.0002	0.0480	0.0480	± 0.0000	6.50	14.85
0.0591	0.0594	+0.0003	0.0480	0.0482	+0.0002	6.52	14.90
0.0591	0.0589	-0.0002	0.0480	0.0483	+0.0003	6.45	14.86
0.1774	0.1779	+0.0005	0.1440	0.1438	-0.0002	19.50	44.50
0.1774	0.1774	± 0.0000	0.1440	0.1440	± 0.0000	19.45	44.50
0.1774	0.1776	+0.0002	0.1440	0.1442	+0.0002	19.47	44.45
0.2366	0.2371	+0.0005	0.0480	0.0478	-0.0002	26.00	34.31
0.2366	0.2366	± 0.0000	0.0480	0.0480	± 0.0000	25.95	34.30
0.0591	0.0593	+0.0002	0.1440	0.1439	-0.0001	6.50	38.90

Wie bereits gesagt, bestimmen die Zahlen unter I das Vanadium, und wenn man sie von den Werten unter II abzieht, so erhält man die Arsenwerte.

Antimon und Vanadium.

Da Antimonsäure durch Schwefeldioxyd beim Erhitzen in einer Druckflasche reduziert wird,¹ schien kein Grund zu der Vermutung vorzuliegen, daß man Antimon und Vanadium nebeneinander nicht nach einem ähnlichen Verfahren wie das soeben beschriebene bestimmen könne. Dementsprechend wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, bei der vanadinsäure- und antimonsäurehaltige Lösungen genau so behandelt wurden, wie für Arsen und Vanadin angegeben ist. Die Resultate stehen in der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Angew. V_2O_5 in g	Gef. V_2O_5 in g	Fehler in V_2O_5 in g	Angew. Sb_2O_5 in g	Gef. Sb_2O_5 in g	Fehler in Sb_2O_5 in g	I. N/10 × 0.9375- Jodlösung in ccm	II. N/10 × 0.9375- Jodlösung in ccm
0.1183	0.1185	+0.0002	0.0757	0.0759	+0.0002	13.85	23.69
0.1183	0.1186	+0.0003	0.0757	0.0764	+0.0007	13.87	24.05
0.1183	0.1183	±0.0000	0.0757	0.0760	+0.0003	13.83	23.95
0.1774	0.1777	+0.0003	0.1261	0.1258	-0.0003	20.80	37.55
0.1774	0.1777	+0.0003	0.1261	0.1258	-0.0003	20.80	37.55
0.1774	0.1773	-0.0001	0.1261	0.1260	-0.0001	20.75	37.50
0.2366	0.2376	+0.0010	0.1261	0.1257	-0.0004	27.80	44.52
0.2366	0.2369	+0.0003	0.1261	0.1263	-0.0002	27.70	44.50
0.2366	0.2369	+0.0003	0.1261	0.1260	-0.0001	27.70	44.45

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, daß Vanadin- und Arsensäure und Vanadin- und Antimonsäure nebeneinander gut bestimmt werden können nach einem Verfahren, das basiert ist auf der verschiedenen Reduktionswirkung von Wein- oder Oxalsäure und Schwefeldioxyd, wobei die Oxydation immer in alkalischer Lösung durch Jod stattfindet.

¹ VON KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 155.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1909.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen.

LXXI.

Über Silicium-Calciumlegierungen.

Von

S. TAMARU.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Es wird allgemein angenommen, daß Calcium und Silicium eine Verbindung von der Formel CaSi_2 bilden. Man findet dieselbe in Calciumcarbid, bei dessen Darstellung sie sich bildet, wenn Calciumoxyd im Überschufs zugegen ist. WÖHLER¹ stellte diese Verbindung durch starkes Erhitzen eines Gemisches von krystallisiertem Silicium, geschmolzenem Calciumchlorid und metallischem Natrium dar. LE CHATELIER² fand bei seiner Untersuchung über die Verunreinigungen des käuflichen Calciumcarbids, daß dasselbe zwei verschiedene Calciumsilicide, welche sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Säuren unterscheiden, enthält. JACOBS³ stellte die Verbindung CaSi_2 durch Erhitzen eines Gemisches von Calciumoxyd oder Calciumcarbonat mit Quarz und Kohle im elektrischen Ofen dar. G. DE CHALMOT⁴ berichtete über die Eigenschaften der Legierungen, die 62.48—91.99% Si, 5.50—28.41% Ca und 0.92—3.74% Fe enthalten. H. MOISSAN und W. DILTHEY⁵ erhitzten reines Calciumoxyd und reines Silicium im elektrischen Ofen und erhielten die Verbindung CaSi_2 als ein graues glänzendes Krystallkonglomerat.

¹ F. WÖHLER, *Ann.* 125, 255; 127, 257.

² H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 793.

³ CHARLES S. BRADLEY, *Chem. News* 82, 149; *British Association* 1900, 699.

⁴ G. DE CHALMOT, *Amer. Chem. Journ.* 18, 319.

⁵ H. MOISSAN und W. DILTHEY, *Compt. rend.* 134, 503.

E. JÜNGST und R. MEWES¹ erhielten das Calciumsilicid durch Erhitzen eines Gemisches von Calciumchlorid und Silicium im elektrischen Ofen. GOLDSCHMIDT² berichtete über die technische Anwendung der Calcium-Siliciumlegierungen. Sicher bewiesen scheint die Formel CaSi_2 nicht, da die betreffenden Produkte vor der Analyse auf ihre Homogenität mikroskopisch nicht geprüft wurden. Außerdem neigt LE CHATELIER zur Annahme zweier Silicide des Calciums. Aus diesen Gründen suchte ich die Frage nach den Verbindungen des Calciums auf dem Wege der thermischen Analyse zu entscheiden.

Experimenteller Teil.

Das Calcium, das mir zur Verfügung stand, stammte von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld und hat nach DOŃSKI³ die Zusammensetzung:

99.17% Ca
0.55 „ Al und Fe
0.28 „ Si.

Es schmolz nach meiner Abkühlungskurve bei ca. 803°. Das angewandte Silicium war zum Teil käufliches von der Zusammensetzung:

92.48% Si
1.74 „ Al
6.08 „ Fe

100.30%.

Zum Teil wurde Silicium verwandt, welches nach der KÜHNESchen Methode⁴ hergestellt war und nur 0.4% Fe und 0.4% Al enthielt. Je 10 g des Gemisches der beiden Komponenten wurden im elektrisch geheizten Kohlerohr erhitzt⁵ und die Abkühlungskurven mit einem geeichten Thermoelement bis 250° aufgenommen. Das Calcium greift bei hoher Temperatur das Porzellan so stark an, daß der in das geschmolzene Calcium eingetauchte Teil des Porzellanschutz-

¹ E. JÜNGST und R. MEWES, D.R.P. 157615; *Chem. Centrbl.* 1905 I, 195.

² GOLDSCHMIDT, *Z. f. Elektrochem.* 14, 561; D.R.P. 199193; *Ch. Centrbl.* 1908 II, 271.

³ L. DOŃSKI, *Z. anorg. Chem.* 57, 185.

⁴ K. A. KÜHNE, D.R.P. 147871; *Chem. Centrbl.* 1904 I, 64.

⁵ Vgl. Tabelle, Spalte 6.

rohres des Thermoelementes sofort völlig aufgelöst wird. Auch die Legierungen des Calciums mit Silicium greifen das Porzellan an, bei 10% Ca schon ziemlich stark und je reicher an Calcium, um so heftiger. Das Metall greift bei hoher Temperatur auch Jenenser Glas an und bildet eine harte schwarze glänzende Schicht an der Berührungsfläche. Die Einwirkung des Calciums auf Magnesia ist ebenfalls sehr viel geringer, doch eignen sich Magnesiaröhren wegen ihrer Porosität zur Herstellung der Calcium-Siliciumlegierungen nicht; wegen des Zutrittes von Sauerstoff und Stickstoff verwandeln sich dieselben bei etwa 1400° in eine graue Asche. Daher benutzte ich zur Herstellung der Legierungen Porzellanschmelzröhren, die innen mit einer Magnesiaschicht¹ bedeckt waren, oder Schmelzröhren aus Kohle, die mit Magnesia gefüttert waren, und zur Herstellung der calciumreichsten Legierungen Röhren aus Jenenser Glas. Als Rührer diente ein Magnesiarohr, und als Schutzrohr für das Thermoelement ein unglasiertes, mit Magnesia bedecktes Porzellanschutzrohr für höhere Temperaturen und Jenenser Glasröhren für niedrigere Temperaturen. Die Schmelzungen wurden wie folgt ausgeführt: Man erhitzt zuerst das Schmelzrohr etwa 200—300° über den Schmelzpunkt der zu schmelzenden Legierung im Stickstoff- bzw. Wasserstoffstrom, dann wirft man kleine Stücke des Siliciums und des Calciums abwechselnd nacheinander ins Rohr, rührt schnell um, und nimmt möglichst bald die Abkühlungskurve auf. Die meisten Schmelzungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Hierbei bildet sich immer das Calciumnitrid Ca_3N_2 . Selbst kleine Mengen des roten Nitrids lassen sich leicht auf nassem Wege, sowie auch unter dem Mikroskop nachweisen.

Zur Kontrolle wurden auch einige Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Die Menge des gebildeten Calciumhydrids, dessen Entstehung sich durch wasserfreien Alkohol² leicht nachweisen läßt, war ceteris paribus erheblich geringer als die Menge des im Stickstoffstrom gebildeten Calciumnitrids. Wegen der Oxydation des Calciums findet immer eine Konzentrations-

¹ Calciumoxyd konnte zur Bedeckung deshalb nicht gut verwandt werden, weil es leicht abbröckelte. Dieser Übelstand trat auch bei der Magnesia ein, wenn sie zur Bedeckung der Kohlenröhren verwandt wurde, konnte aber durch Beimengung von ein wenig Holzteer als Klebmittel beseitigt werden. Es genügt ein Zusatz von Holzteer, durch den die Bedeckungsmasse nur grau gefärbt wird.

² v. LENGYEL, *Ch. Centrbl.* 98 II, 262.

verschiebung, welche mit steigendem Calciumgehalt wächst, statt, was aus folgenden Analysenergebnissen ersichtlich ist.

Zusammensetzung, welche der Ein- wägung nach zu erwarten war:	Zusammensetzung nach Schmelzung:
25 % Ca	22 % Ca
40 „ Ca	32 „ Ca
60 „ Ca	48 „ Ca
80 „ Ca	62 „ Ca
90 „ Ca	79 „ Ca

Im Text, sowie auch im Zustandsdiagramm sind die obigen durch Analyse gefundenen Werte den Konzentrationsangaben zugrunde gelegt und die dazwischen liegenden Konzentrationen sind nach diesen Analysen interpoliert. Doński¹ konnte auf der Abkühlungskurve des Calciums keinen Haltepunkt finden, auch mir gelang es nicht, einen solchen Haltepunkt zu finden, wenn ich ein mit Magnesia bedecktes Schutzrohr des Thermoelementes verwandte. Vergrößert man aber das Leitvermögen des Schutzrohres, indem man ein Schutzrohr aus Jenenser Glas benutzt, so gelingt es, einen Haltepunkt bei 799—806° von 20 Sekunden Zeitdauer zu erhalten.

Die mikroskopische Untersuchung der Struktur des umgeschmolzenen Calciums liefs keine Änderung derselben durch die Schmelzung erkennen. Erhitzt man Calcium und Silicium in Glasröhren bis 900°, so schmilzt das Calcium und das spezifisch schwerere Silicium sinkt auf den Boden und bleibt beim Umrühren ungelöst. Auf der Abkühlungskurve zeigt sich dann derselbe Haltepunkt wie beim Calciummetall bei 796—811°. Silicium ist also in geschmolzenem Calcium bei 900° praktisch unlöslich. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 82—71% Si zeigten aufer den Haltepunkten, die in der Tabelle und im folgenden Diagramm angegeben sind, noch einen Haltepunkt bei 825—834°, dessen Zeitdauer etwa 20 Sekunden betrug. Die Ursachen dieses Haltepunktes konnten nicht ermittelt werden.

Der Schmelzpunkt des Siliciums wird durch Zusatz von Calcium stark erniedrigt. Der Knick auf den Abkühlungskurven, der dem Beginn der primären Krystallisation des Siliciums entspricht, ist schon bei 71% Si wenig ausgeprägt und auf den Abkühlungskurven der calciumreicheren Legierungen wurde der dem Beginn der Krystalli-

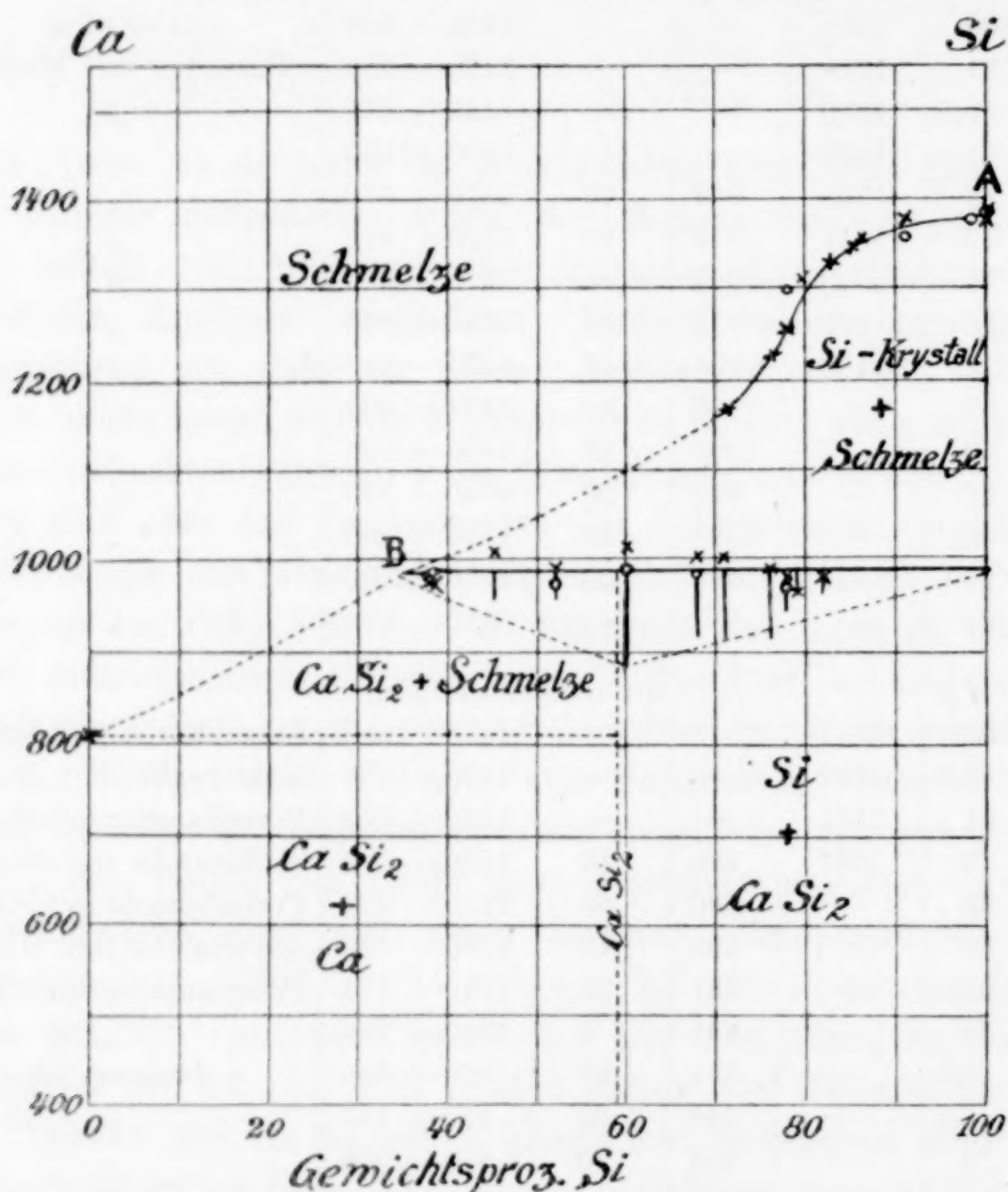
¹ Doński, *Z. anorg. Chem.* 57, 187.

Tabelle.

% Si vor Schmelzung	% Si nach Schmelzung	Temp. des Beginns der Krystallisat.	Haltepunkt		Unter- suchtes Temperatur gebiet	Material des Schmelzrohres
			Temp. in °C	Zeitd. in Sek.		
Mit käuflichem Silicium						
100	100	1387	—	—	1420— 600	Porzellan
90	91	1384	—	—	1420— 250	Porzellan mit Magnesia
85	86.5	1370	—	—	1440— 670	"
83	85	1363	—	—	1400—1100	"
80	82	1324	988	20	1370— 370	"
76.7	79	1311	976	20	1360— 475	"
75	78	1260	994	30	1310— 900	"
71.9	76	1225	999	60	1330— 500	"
65	71	1183	1005	60	1370— 550	"
60	68	—	1005	50	1400— 400	"
50	60	—	1009	80	1400— 500	"
40	52	—	999	20	1380— 530	"
30	45	—	1009	30	1370— 400	"
20	38	—	988	20	1370— 500	"
9.9	21	—	—	—	850— 350	"
Mit reinem Silicium.						
100	100	1387	—	—	1450—1250	Porzellanrohr mit Magnesia
98.5	98.5	1382	—	—	1470— 250	Kohlenrohr mit Magnesia
90	91	1364	—	—	1430— 250	Porzellanrohr mit Magnesia
75	78	1301	986	10	1400— 300	Kohlenrohr mit Magnesia
60	68	—	990	60	1210— 200	Porzellanrohr mit Magnesia
50	60	—	998	40	1300— 400	Kohlenrohr mit Magnesia
40	52	—	991	20	1270— 200	Porzellanrohr mit Magnesia
20	38	—	991	5	1240— 200	"
3	5.5	—	811	20	880— 350	Jenenser Glas
1.7	3.5	—	796	10	950— 410	"
0	0	—	803	20	880— 250	"

sation entsprechende Knick nicht mehr gefunden. Ferner wurden bei 990° Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der Legierungen von 38—82% Si gefunden. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte scheint bei 60% Si ein Maximum zu haben. Der Formel CaSi_2 würden 58.6% Si entsprechen. Von 85—100% Si konnte dieser Haltepunkt nicht mehr gefunden werden, doch enthielten auch diese Legierungen die gelbliche Krystallart, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel CaSi_2 entspricht. Von 98.5% Si an war diese Krystallart schon deutlich zu erkennen und ihre Menge nahm

mit wachsendem Calciumgehalt deutlich zu. Von 100—60% Si war immer die Gegenwart von Silicium makroskopisch zu erkennen. Von 60—38% Si aber konnte die Gegenwart des Siliciums nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Besonders diese Legierungen waren so schwer zu schleifen und zu polieren, daß man deutliche Struktur-bilder derselben nicht erhalten konnte. Es scheint also bei 990° aus Silicium und der Schmelze B sich die Verbindung CaSi_2 zu



bilden. Da aber diese Reaktion nie vollständig wird und die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 803°, der geringen Schmelzwärme des Calciums wegen, nicht verfolgt werden konnte, so ist die Formel CaSi_2 nicht sicher festgestellt. Calcium und die Legierungen bis zu 21% Si wirken auf die Magnesiabekleidung bei 900° merklich ein, denn auf der Abkühlungskurve dieses Calciums findet man einen schwachen Knick bei 751—758° unterhalb der Temperatur des Calcium-Haldepunktes, und dann einen deutlichen Haltepunkt von 30—50 Sekunden bei 450—457°.

Das beim Schmelzen mit Magnesia in Berührung gekommene Calcium enthielt immer ein Eutektikum, welches wahrscheinlich aus Calcium und Magnesium bestand und das primär ausgeschiedene Calcium umgab. In diesen Legierungen, sowie in den siliciumarmen bis 21 % Si konnte immer die Gegenwart von Magnesium nachgewiesen werden.

Die Legierungen mit 91—60 % Si werden von Wasser fast gar nicht angegriffen. Die Legierungen mit 52—38 % Si aber lösen sich in ganz fein zerriebenem Zustande in demselben unter Wasserstoffentwicklung und lassen eine alkalische milchig-getrübte Flüssigkeit zurück, in Stücken widerstehen sie aber längere Zeit der Einwirkung des Wassers.

Alkalilauge und Ammoniak greifen alle Legierungen fast gar nicht an. Durch verdünnte Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure werden die Legierungen mit 91—60 % Si sehr langsam, die mit 52—38 % Si aber schnell angegriffen unter Entwicklung eines Gases, das selten selbstentzündlich ist. Hierbei bleibt ein weißes Pulver zurück, welches in Alkalilauge Wasserstoff entwickelt. Durch verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure werden die Legierungen mit 91—60 % Si ebenfalls langsam angegriffen, unter Entwicklung von Wasserstoff und selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff und lassen ein schwefelgelbes Pulver, WÖHLERSches Silicon, zurück. Das Silicon löst sich in Alkalilauge unter Wasserstoffentwicklung; es brennt an der Luft, wenn erhitzt und läßt ein dunkelbraunes Pulver zurück. Die Legierungen mit 52—38 % Si verhalten sich etwas anders. Verdünnte starke Säuren wirken sehr heftig auf sie ein, wobei sich ein selbstentzündliches Gas entwickelt und ein weißes Pulver, das sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung löst, zurückbleibt. Beim Brennen des selbstentzündlichen Gases bildet sich eine weiße gallertartige Haut von Kieselsäure auf der Flüssigkeit. Wenn man aber das Gas unter Wasser oder verdünnter Säure sammelt, dann verliert es nach einigen Minuten seine Selbstentzündlichkeit. Konzentrierte Salzsäure wirkt auf die Legierungen mit 52—38 % Si unter Entwicklung eines nicht selbstentzündlichen Gases ein und läßt WÖHLERSches Silicon zurück; Flußsäure wirkt ähnlich, aber etwas heftiger ein, das entstandene Silicon, das zuerst gelb ist, wird bald weiß durch Berührung mit der Säure; konzentrierte Salpetersäure greift die Legierungen mit 52—38 % Si sehr langsam an und färbt sie dunkelrot. Verdünnte Salzsäure oder verdünnte Salpetersäure wirken dann nicht mehr ein, wohl aber Alkalilösung.

Flüssiges Calcium und flüssiges Silicium sind miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Bis etwa 35 % Si scheidet sich praktisch reines Silicium aus, welches bei 990° mit der etwa 35 % Si-haltigen Schmelze die Verbindung CaSi_2 bildet. Weitere Verbindungen von Calcium und Silicium konnte ich nicht konstatieren, doch kann ich ihr Nichtvorhandensein mit Sicherheit nicht behaupten, da die außerordentlich großen experimentellen Schwierigkeiten, die sich der genaueren Untersuchung entgegenstellen, nicht weiter überwunden werden konnten.

Herrn Prof. TAMMANN sage ich für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen besten Dank.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1909.

Untersuchungen über das System: Schwefel und Arsen.

Von

W. P. A. JONKER.

Mit 4 Figuren im Text.

Wenn in einem binären System eine der Komponenten oder beide bei Atmosphärendruck nicht schmelzen, sondern direkt von der festen Phase in die gasförmige übergehen, so ändert sich der gewöhnliche Verlauf der Schmelz- und Siedekurve.

In seiner „Heterogene Gleichgewichte“¹ hat BAKHUIS ROOZEBOOM abgeleitet, welche Fälle dabei auftreten können und aus der allgemeinen Gestalt der $p-t-x$ -Fläche hat er die Form von Schmelz- und Siedekurven auch für diese Voraussetzungen bestimmt. Er bekam 8 verschiedene Formen, welche auch aus der Figur durch Verschiebung der Siede- und Schmelzpunkte abgeleitet werden können.²

In dem System As—S haben wir ein Beispiel von zwei Komponenten, von denen As sublimiert. Meine Untersuchungen über diese Stoffe schliessen sich genau den der teilweise publizierten Schmelzkurven von S mit Bi, Sn und Sb durch PÉLABON³ und von S mit Bi durch ATEN⁴ an. Während ich mit meinen Untersuchungen beschäftigt war, erschien ein Artikel von BORODOWSKY⁵ über dasselbe System. Da aber seine Resultate gar nicht mit den meinigen übereinstimmten, fand ich keine Veranlassung mit meiner Arbeit aufzuhören.

Der von mir verwendete Schwefel war aus Toluol umkrystallisiert, das Arsen nahm ich aus dem inneren Teil gröfser, krystallisierter Stücke.

¹ 2. Heft, 1. Teil, S. 328.

² Vgl. Notiz über die Abtheilung von Schmelz- und Siedekurven, *Zeitschr. phys. Chem.* 1909.

³ *Compt. rend.* 131 (1900), 416.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 386.

⁵ Sitzungsab. d. Naturforsch.-Ges. Dorpat 14 (1906), 159.

Die Gemische wurden angefertigt durch Zusammenschmelzen der benötigten Quantitäten der beiden Stoffe. Am besten gelang mir dieses in einem grossen Glasrohre, wenn nicht zu viel Stoff verwendet wurde und ohne Einleitung von Kohlensäure. Wenn sich dabei im Anfang noch ein wenig Schwefel verflüchtigte, so setzte sich dieser Dampf bald wieder in einem höheren Teil des Rohres ab und wurde nachher wieder bei der Menge zurückgefunden. Eine ganz kleine Quantität SO_2 hatte sich aber immer in dem Gemische aufgelöst.

Temperaturen niedriger als 550° und höher als 360° wurden mit einem Barium-Silicatthermometer gemessen. Dieses wurde kontrolliert mit einem Normalthermometer.

Über 550° benutzte ich ein Thermoelement aus Platin und Platin-Iridium mit Anwendung eines Spiegelgalvanometers von CARPENTIER. Die Genauigkeit betrug ungefähr 2° , für meine Untersuchungen genügte diese. Ich benutzte zur Interpolierung die Schmelzpunkte von reinen Metallen, nämlich Zinn (232°), Cadmium (321°), Zink (319°) und Antimon (625°).

Die Schmelzkurve.

Bei der Erhitzung von As in einem offenen Gefässe geht die feste Phase gleich in die gasförmige über.

Ein ähnliches Verhalten findet man nur bei den Elementen Kohlenstoff und Phosphor (rote Modifikation) und es deutet darauf hin, dass der Tripelpunktsdruck, dessen genauer Wert unbekannt ist, höher als 1 Atm. liegt. In der Literatur findet man folgende Angaben über Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes des As in geschlossenen Röhren bei höherem Drucke:

LANDOLT¹ erhitzte As bis zum Rotglühen und fand nach Abkühlung einige Stücke in Kugeln zusammengeschmolzen.

MALLET² fand dasselbe und sagt, dass der Schmelzpunkt des As zwischen dem des Antimons und dem des Silbers liegt, d. h. zwischen 630 und 970° .

In einem Artikel über Diamant teilte CROOKES³ mit, der Schmelzpunkt von As würde ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal den absoluten Siedepunkt betragen. Nimmt man dafür den in der Literatur angegebenen

¹ *Chem. Jahrb.* 1859, 182.

² *Chem. Jahrb.* 1872, 210.

³ *Nature* 72 (1905), 595; *Proc. Roy. Soc.* 76 A, 458.

Sublimationspunkt 450° , so würde der Schmelzpunkt bei 615° liegen, welcher Punkt aber gewiss viel zu niedrig ist.

Ich erwärmte As in geschlossenem Rohre von schwer schmelzbarem Glas bis $\pm 800^{\circ}$, hier zersprang das Rohr und nach der Abkühlung war noch keine Spur von Schmelzung des As zu bemerken.

Ein anderes Mal versuchte ich As in einem Cailletetrohre zu schmelzen und erhitzte es im Luftbad bis zum Schmelzpunkte des KJ, welches in einem Röhrchen daneben gestellt war. Auch jetzt konnte aber das Glas dem Druck des As nicht widerstehen und das Rohr zersprang. Eine deutliche Schmelzung von As war nicht zu bemerken, ich beobachtete aber einige Körnchen im As, welche aus-sahen, als ob ein Anfang von Schmelzung stattgefunden hätte.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß die Schmelzkurve für $p = 1$ Atm. keinen Anfang an der As-Seite hat.

Bei meinen weiteren Untersuchungen bin ich deshalb von Realgar ausgegangen, dessen Schmelzpunkt nach CUSSAK¹ bei 377° liegen soll.

Realgar. Diese Verbindung, welche in der Natur gefunden wird und 50% As enthält, wird gewöhnlich mit As_2S_2 bezeichnet. Man kann sie auch synthetisch herstellen durch Erhitzung von bestimmten Quantitäten S und As bis über 300° . Die zwei Elemente wirken kräftig aufeinander ein. Dieser künstliche Realgar kann sehr leicht unterkühlt werden, obgleich er im Gegensatz zu anderen schwefelhaltigen Gemischen ziemlich leicht flüssig ist.

Den Schmelzpunkt dieses Stoffes konnte ich auf zwei Arten bestimmen, durch Schmelzen und durch Abkühlen. Beim Schmelzen zeigte die Kurve (siehe Fig. 1) eine Horizontalstrecke bei 322° , während beim Abkühlen die Fig. 2 entstand, welche eine Unterkühlung bis auf 316° zeigt, später aber eine Steigung bis 321° an-gibt. Bei dieser Temperatur blieb das Thermometer konstant. (Das Rohr war während dieser Versuche in einem Bade von KNa-Nitrat aufgestellt.) Wir können daher mit ziemlich großer Genauigkeit den Schmelzpunkt des Realgars bei 320° annehmen.

Fügt man zu dem Realgar ein wenig Schwefel hinzu, so wird dessen Schmelzpunkt erniedrigt; wenn aber mehr als 5% Schwefel hinzukommt, wird die Menge bald so stark viscos, daß bei der Abkühlung sich keine Krystalle mehr bilden.

Auch durch Hinzufügung von As zu dem geschmolzenen Real-

¹ N. Jahrb. f. Min. 1899 I, 196.

gar wird dessen Schmelzpunkt anfänglich erniedrigt, aber das As wird nur wenig gelöst und bald findet man das übrige As auf dem Boden des Rohres zurück.

Ich untersuchte z. B. ein Gemisch von 47% S und 53% As, welches ich synthetisch hergestellt hatte aus As_2S_3 und As. Nachdem zuerst Unterkühlung eingetreten war, stieg die Temperatur später bis 319° , d. h. 2° unter den Schmelzpunkt des Realgars. Ein Gemisch von 45% S gab einen Erstarrungspunkt von 310° .

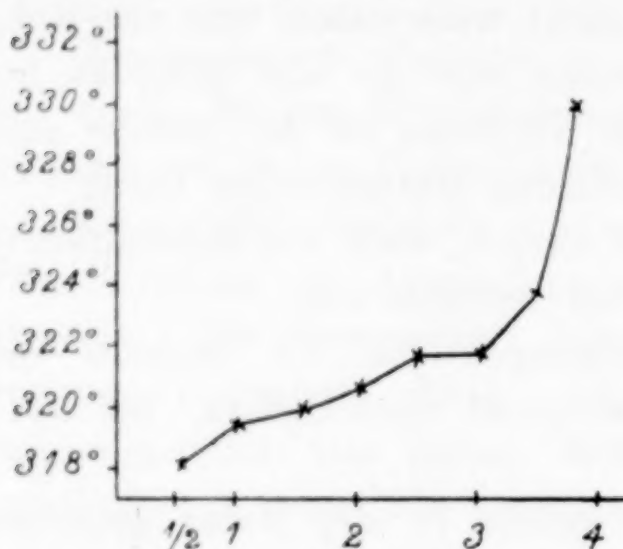


Fig. 1.

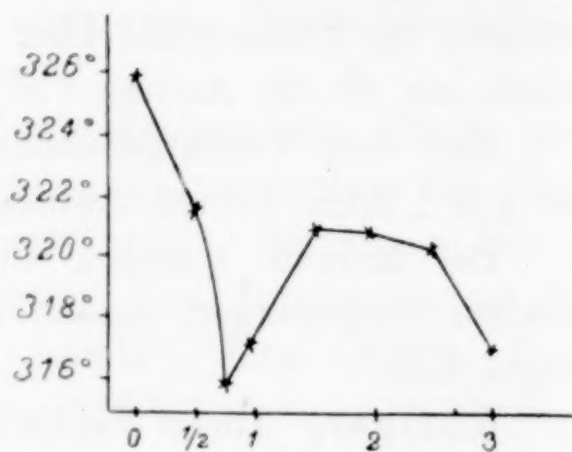


Fig. 2.

Jetzt versuchte ich festzustellen, wie sich die Löslichkeit von As im Realgar durch Erhöhung der Temperatur änderte.

Vielleicht gab es noch eine bisher unbekannte Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen und auch blieb die Möglichkeit bestehen, daß bei höherer Temperatur mehr As im Realgar aufgelöst wurde und sich die Schmelzkurve deshalb mehr nach der As-Seite neigte. Wenn ich aber mehr As zu dem Realgar hinzufügte, zeigte sich bald, daß er dies bei höherer Temperatur nicht auflöste und auch bei späterer Abkühlung nichts mehr auskristallisierte. Weil die Flüssigkeit bei 500° zu sieden anfang, konnte ich sie nicht weiter erhitzen.

Der weitere Lauf der Schmelzkurve konnte wegen der kleinen Änderung in der Löslichkeit nicht aus den Erstarrungspunkten bestimmt werden. Nur der eutektische Punkt war mit dem Thermometer nachzuweisen.

Ich versuchte jetzt diese Kurve mit der Löslichkeitsmethode zu bestimmen.

Eine an festem As gesättigte Lösung des Realgars wurde während einer halben Stunde auf konstanter Temperatur gehalten und diese Mischung wurde dann und wann umgerührt. In dem

oberen Teil des Rohres war ein dünnes Röhrchen mit einer mittels Glaswolle abgeschlossenen Verengung aufgehängt, in das mittels eines Schlauches die Flüssigkeit eingesogen wurde. Vor und nach dem Pipettieren wurde die Temperatur genau abgelesen, sie war ungeändert. Nach Abkühlung sammelte ich die erstarrte Flüssigkeit und analysierte dieselbe.

Bei nebenstehenden Temperaturen enthielt die Flüssigkeit folgende Molprozent S:

Temp. in °	Mol-% S
316	46.0
367	46.3
417	44.0
(Siedepunkt) 534	45.8
± 250	44.4

Hieraus sehen wir, daß sich die Löslichkeit des As zwischen 316° und 367° sehr wenig ändert, dann bis 417° steigt und bis zum Siedepunkt abnimmt. Ich glaube deshalb, hier ein Beispiel gefunden zu haben von einer zurücklaufenden Schmelzkurve in einem pseudo-binären System.

Von BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN erschien darüber ein Artikel:¹ „Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudo-binär sind und Anwendung zur Erklärung anomaler Schmelz- und Lösungserscheinungen.“

Dort haben sie bewiesen, daß in der Schmelzkurve von einem binären System ein zurücklaufender Teil auftreten kann, wenn die zwei Komponenten eine Verbindung geben können, welche in der Schmelze dissoziiert ist. In meinem Fall würde also das As₂S₂ teilweise dissoziiert sein.

Für alle Gemische, welche weniger als 46% S enthalten, konnte leicht das Eutektikum der beiden Schmelzkurven gefunden werden. Wenn die Krystallisation nicht ausbleibt, erstarrt die ganze Menge bei 310°.

An der anderen Seite des Realgars bestimmte ich den Erstarrungspunkt für ein Gemisch mit 55% S. Die Erniedrigung betrug nur 3°, der Schmelzpunkt war daher 318°. Wie schon bemerkt, war dieses Gemisch sehr stark viscos. Hinzufügung von 2% S gab weiter keine Krystallisation.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 53 (1905), 449.

Auripigment. Auch diese Verbindung wird in der Natur gefunden, man bezeichnet sie allgemein mit der Formel As_2S_3 . Ich versuchte sie ebenfalls synthetisch herzustellen und schmolz die berechneten Quantitäten S und As bei $\pm 500^\circ$ zusammen. Ich bekam eine stark viscose Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung nicht krystallisierte. Es war deshalb unmöglich ein Stück der Schmelzkurve von As_2S_3 durch Zusammenfügung von S und As festzustellen; wohl konnte ich den Schmelzpunkt des natürlichen As_2S_3 bestimmen.

CUSSAK¹ hat dafür 325° angegeben. Ich nahm ein Stück reines Auripigment von Kranz (Bonn) geliefert und bestimmte dessen Schmelzpunkt. Obgleich dieses Mineral krystallisiert ist, verhält es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur genau wie ein viscoser Stoff.

In einem Mörser gelingt es nicht es fein zu stoßen, es ist aber leicht zu spalten. Bei Erhöhung der Temperatur wird es stark viscos; die Krystalle werden klebrig und zäh, schon bevor die wesentliche Schmelzung eintritt, und deshalb ist es schwer, genau den Augenblick des Schmelzens zu beobachten.

Bei allmählicher Erhitzung in einem Bade von KNa-Nitrat zeigte das Thermometer in der Mischung folgende Temperaturen (Ablesung jede 30 Sek.):

308°	$309\frac{1}{2}^\circ$	$309\frac{1}{2}^\circ$
$308\frac{1}{2}$	$309\frac{3}{4}$	$309\frac{1}{2}$
$308\frac{3}{4}$	$310\frac{1}{4}$	$311\frac{1}{4}$
309	310	$312\frac{1}{2}$ oder:

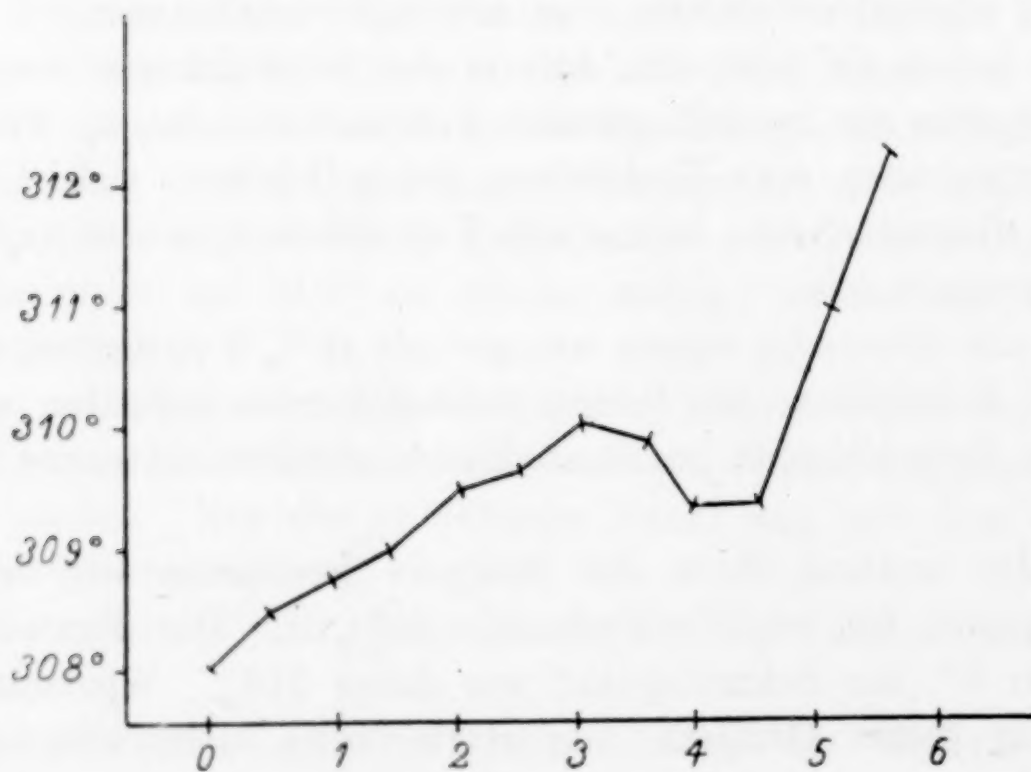


Fig. 3.

¹ N. Jahrb. f. Min. 1889 I, 196.

In dem Augenblicke, wo die Temperatur zu sinken anfang, konnte deutlich die Schmelzung des Minerals festgestellt werden. Der Schmelzpunkt liegt nach diesem Versuche bei 310° . Die kleine Temperaturerhöhung, welche später wieder verschwand, kann durch die Zähigkeit der Mischung verursacht sein, welche stetiges Rühren schwierig machte.

Die Einrichtung meiner Versuche gestattete keine grofse Genauigkeit, sonst wäre es möglich gewesen, festzustellen, ob die Krystalle auch bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden könnten, wie dies von DAY und ALLEN¹ bei der Schmelzung des Feldspats gefunden wurde. Auch JAEGER² bemerkte etwas Ähnliches bei dem Laurat von Cholesterin und in beiden Fällen war die Schmelze stark viscos.

Jetzt drängt sich die Frage auf, ob noch einige Punkte der Schmelzkurve an beiden Seiten des As_2S_3 bestimmt werden können.

Dafür hätte eine berechnete Menge Realgar dem natürlichen As_2S_3 hinzugefügt und, nach Mischung der beiden Stoffe, der Schmelzpunkt bestimmt werden müssen. Ich unterliefs es aber diese Untersuchungen auszuführen, weil es erforderlich ist, dafs das Gleichgewicht fest-flüssig sich rasch einstelle, wenn man dem Versuch Zutrauen schenken soll und dies ist von der zähen Schmelze des As_2S_3 nicht zu erwarten.

Es ergab sich, dafs die Gemische von der Strecke zwischen As_2S_3 und S von so stark viscoser Art waren, dafs sie nicht krystallisierten.

Nur in der Nähe der Gemische mit 97% S konnten einige Schmelzpunkte bestimmt werden. Endlich versuchte ich von reinem S ausgehend einige Punkte der Schmelzkurve zu bestimmen. Ich verwendete dafür aus CS_2 umkrystallisierten Schwefel. Nach erster Schmelzung fand ich immer denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt 119° , aber nach mehrfachem Schmelzen und Erstarren sank die Temperatur herab, wie auch SMITH³ mitgeteilt hat. Ausgehend von der Annahme, dafs dies seine Ursache hat in einem Übergang von S_λ in S_μ (in CS_2 unlöslich) mufs der Schmelzpunkt bis auf 114° , den natürlichen Schmelzpunkt des Schwefels, herabsinken. Bei dieser Temperatur sind S_λ und S_μ im Gleichgewicht.

Dieser Übergang war in meinem Fall durchaus zu betrachten,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 1.

² *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 26 (1907), 311.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1907), 685.

weil das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ durch den Einfluss des As nach der Seite des S_μ verschoben wird, wie schon 1873 von GÉLIS¹ bemerkt wurde. Ich versuchte erstens ob das As bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt sich in geschmolzenem Schwefel auflöst. Die Farbe des Gemisches, welche sich nicht änderte, zeigte sofort, daß dies nicht der Fall war, denn eine Lösung von S, welche nur wenige Prozent As enthält, wird dunkelbraun gefärbt. Der Erstarrungspunkt änderte sich übrigens gerade wie der des reinen Schwefels. Wurde die Menge bis über 300° erhitzt, so entstand eine Schwefel-Arsenverbindung, welche eine homogene Lösung bildete.

Wenn nicht mehr als 3—4 % As hinzugefügt wurde, so entstanden nach Abkühlung Krystalle. Wurde der Gehalt an As größer, so blieb die Lösung glasig und konnte kein Erstarrungspunkt bestimmt werden.

Merkwürdigerweise blieb der Erstarrungspunkt für Gemische mit wechselndem Gehalt an As immer 111°. Ich bin der Meinung, daß dafür folgende Erklärung gilt:

Wenn As (oder in diesem Fall Arsensulfid) das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ nach der rechten Seite verschiebt, so wird nach SMITH und HOLMES² die ganze Gleichgewichtskurve nach rechts geschoben. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Schmelzkurve wird jetzt auch herabsinken, wodurch die Temperatur von 111° erreicht wird. Ohne Weiteres kann nicht festgestellt werden, ob durch das As nicht nur das Gleichgewicht, sondern auch der Schmelzpunkt sich ändert.

Beobachten wir die Figur der Schmelzkurve, so sehen wir, daß zwischen As_2S_3 und S der größere Teil fehlt; schon oben wurde bemerkt, daß durch die große Viscosität keine Krystallisation mehr auftritt.

Nur der Schmelzpunkt von As_2S_3 konnte bestimmt werden, weil dieser Stoff krystallisiert in der Natur gefunden wird.

In einzelnen Fällen kann die Änderung in der Viscosität einige nähere Andeutungen geben über die Existenz von Verbindungen und deshalb auch über den eventuellen Lauf der Schmelzkurve. Ich machte deshalb einen Vergleich über die Viscosität von mehreren Gemischen bei Temperaturen von 200—400°. Für das As_2S_3 konnte ich erst bei 310° anfangen, weil dieses bei seinem Schmelzpunkt

¹ Journ. prakt. Chem., Ser. 2, 8 (1873), 89.

² Zeitschr. phys. Chem. 57 (1907), 702.

(310°) schon so stark viscos ist, daß ein teilweise geschmolzener Krystall nach langsamer Abkühlung glasig wird. Die Viscosität des natürlichen Auripigments stimmt genau mit der des synthetischen überein.

Ich verglich Gemische mit 71.4% (von der Zusammensetzung As_2S_5), 80%, 90%, 95%, 100% S. Die Viscositäten wurden folgenderweise geprüft. In dasselbe Bad von KNa-Nitrat brachte ich zugleich mehrere mit den verschiedenen Gemischen gefüllte Röhrchen. In jedem Rohr stand ein Glasstab von gleicher Länge, welcher zum Umrühren benützt wurde. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Temp. in °	71.4 % S	80 % S	90 % S	95 % S	100 % S
± 400	Viscosität geringer wie Auripigment	sehr wenig viscos	dünn flüssig	dünn flüssig	dünn flüssig
350	stark viscos	sirupartig	wenig viscos	dünn flüssig	dünn flüssig
300	stark viscos Glasstab fast unbeweglich	viscos Glasstab sinkt langsam herab	viscos wie S von 160°	fängt an sirup- artig zu werden	dünn flüssig
275	Glasstab sinkt nicht herab	—	—	—	—
250	Glasstab unbeweglich	Glasstab bleibt stehen	stark viscos	etwas wenig. viscos als S von 160°	fängt an vis- cos zu werden
225	dasselbe	Glasstab fast unbeweglich	Glasstab sinkt lang- sam herab	viscos	flüssig

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß die Viscosität der Gemische allmählich abnimmt bei höheren Temperaturen wie bei Vergrößerung des Schwefelgehaltes.

Die Viscosität des Gemisches mit der Zusammensetzung von As_2S_5 zeigte nichts Auffallendes und gehörte gerade zwischen die Gemische mit 60% und 80% S. Ich bekam in dieser Weise also keine nähere Andeutung über das Existieren dieser Verbindung in der flüssigen Phase.

In seiner Molekularphysik (I. 703) hat LEHMANN eine deutliche

Auseinandersetzung gegeben über das Wesen eines glasigen Stoffes. Er sagt von diesem: „Je niedriger die Temperatur sinkt, wächst nicht nur die Zähigkeit oder innere Reibung, sondern von einem bestimmten Punkte an, dem Erhärtungspunkte, stellt sich Verschiebungselastizität ein, die gleichfalls mehr und mehr zunimmt bis die Substanz schliesslich hinsichtlich der elastischen Eigenschaften den krystallisierten ähnlich wird, mit dem Unterschiede allerdings, dass die Elastizität nach allen Richtungen dieselbe, beim Krystall dagegen verschieden ist.“

Dieser Erhärtungspunkt stimmt gar nicht überein mit dem Schmelz- oder Erstarrungspunkte, da in diesem Punkte durchaus keine zwei Phasen nebeneinander existieren.

In einem Zwei-Komponentensystem entstehen als die Orte dieser Erhärtungspunkte bei verschiedenen Temperaturen Erhärtungskurven, welche oft mit den Schmelzkurven verwechselt worden sind.¹ Die Viscosität oder innere Reibung ist in allen Punkten einer solchen Kurve gleich gross. In seiner Arbeit: „Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen hat DUNSTAN² solche Orte von gleicher Viscosität für Flüssigkeiten bestimmt. Er fand dafür schwach gekrümmte Parabeln, in welchen bisweilen ein Maximum, in einzelnen Fällen ein Minimum auftrat. Die Erhärtungskurven können also auch schwach gekrümmte Parabeln sein und sind bisweilen den Schmelzkurven ähnlich.

Liegen die Schmelzkurven zweier Stoffe nicht weit voneinander entfernt und liegt daher ein eventueller eutektischer Punkt in der Nähe des Schmelzpunktes der einen Komponente, so wird im allgemeinen die Erhärtungskurve wenig von der Schmelzkurve abweichen, und allerdings mit dieser parallel sein.

Die Temperatur, wo der pseudo-feste oder glasige Zustand und der flüssige ineinander übergehen, wird in einigen Fällen nicht scharf zu beobachten sein, nämlich wenn die Viscosität sich wenig ändert mit der Temperatur. Ist die Änderung aber gross, so wird ein scharfer Übergang merkbar sein, in diesem Fall könnten wir von einem „Erweichungspunkt“ sprechen.

Nach diesen Grundsätzen ist annähernd der Lauf der Schmelzkurve zu bestimmen.

¹ Z. B. VON DÖLTER in seinen älteren Publikationen wie in seiner Phys. Chem. Mineralogie.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 49 (1904), 590; 51 (1905), 732; 56, 370.

Nehmen wir als „Erweichungspunkt“ die Temperatur aus der Tabelle auf Seite 97, wo steht: „Glasstab sinkt nicht herab“ und „Glasstab fest unbeweglich“, so finden wir diesen Punkt für ein Gemisch mit 71.4% S bei 275° und für 80% S bei 225°.

Verbinden wir diese Punkte mit dem Schmelzpunkte von As_2S_3 , dessen Viscosität bei dieser Temperatur von gleicher Größe ist, so bilden wir eine Kurve (in der Figur eine Punkt-Strich-Linie), welche der wesentlichen Schmelzkurve ähnlich sein muß.

In der Literatur sind einige Verbindungen angegeben, welche als Gemische betrachtet werden müssen, deren Zusammensetzung zufällig in der Nähe der chemischen Verbindung liegt.

BERZELIUS¹ bekam durch Lösung von Realgar in Ätznatron eine schwarz gefärbte Lösung, in welcher ein brauner Rückstand gefunden wurde. Beim Erhitzen zerfiel dieser Stoff in As und Schwefel-Arsen. Eine Analyse desselben gab eine Zusammensetzung As_{12}S .

KÜHN² hat in 1852 und NILSON³ in 1871 schon bemerkt, daß dieses keine chemische Verbindung, sondern ein Gemisch war.

VON SCHULLER⁴ wurde eine Verbindung hergestellt von der Zusammensetzung As_4S_3 durch Schmelzen von Realgar und Arsen. Dieser Stoff wurde im Vakuum sublimiert und mit CS_2 gereinigt. Nach vielen Versuchen gelang es ihm, eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung herzustellen. Zugleich blieb bei der Sublimation außer dem Arsen ein brauner Stoff übrig, dessen Zusammensetzung As_6S betrug.

Berechnet man die prozentische Zusammensetzung von diesen zwei, so findet man für As_6S 14.3% S und für As_4S_3 43%. As_6S soll daher gewiß wie ein Gemisch aufgefaßt werden, As_4S_3 liegt sehr in der Nähe des Eutektikums von As_2S_2 und S und könnte deshalb ein eutektisches Gemisch sein mit etwas mehr As. Weiter soll noch bemerkt werden, daß durch SCOTT⁵ eine Verbindung dargestellt wurde auf nassem Wege, nämlich durch Reduktion des Natrium-Arsenat mittels SO_2 in Gegenwart von PCl_3 und spätere Präzipitation durch H_2S in ammoniakaler Lösung.

Wäre dieser Stoff wirklich eine Verbindung, so könnte er bei

¹ *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* **34** (1822), 51.

² *Arch. Pharm.* [2] **71**, 1.

³ *Berichte* **4** (1871), 989.

⁴ *Zeitschr. f. Krystall.* **27** (1897), 97.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* **77** (1900), 651.

Erhitzung auf 534° nicht in As und ein Gemisch von der Zusammensetzung mit 32% S zerfallen.

Wir begegnen der ersten Spitze in der Schmelzkurve bei 50% S und diese stimmt überein mit einer Verbindung As_2S_2 , welche in der Natur gefunden wird (Realgar). Merkwürdig ist, daß allgemein angegeben wird, daß diese Verbindung leicht krystallisiert. HAUSMANN¹ teilt mit, daß der natürliche Realgar nicht glasig zu machen ist. Er versuchte dies dadurch, daß er den Stoff während 4 Stunden in einem mittels eines Korkes abgeschlossenen Rohre flüssig hielt und nach Abkühlung fand er, daß die Menge doch wieder krystallisierte. Auch für den künstlichen Realgar bekam er dieselben Resultate.

NILSON² bemerkt auch, daß reiner Realgar immer krystallisiert ist, aber daß er bisweilen amorph glasig wird, so durch Hinzufügung einer höheren Schwefelverbindung wie durch Arsen (oder auch As_2O_3).

GELIS³ hat durch Destillation eine schwarzgefärbte Flüssigkeit bekommen, welche bei Abkühlung zu einer roten Menge krystallisierte und deren Zusammensetzung in der Nähe von 50% S lag.

Früher schon hatte ich bemerkt, daß glasiger Realgar erhalten wird durch starke Unterkühlung des Stoffes.

Die Schmelzkurve gibt keine weiteren Andeutungen über das Bestehen von Verbindungen.

Eine krystallisierte Verbindung As_2S_3 wird in der Natur gefunden (Auripigment) und auch synthetisch wurde dieser Stoff von einigen Forschern⁴ hergestellt durch Erhitzung einer geschmolzenen Menge zwischen 200° und 300° während längerer Zeit.

Auch BORODOWSKY⁵ bestimmte einen Teil der Schmelzkurve. Seine Resultate stimmen in der Strecke As_2S_2 bis As gar nicht mit den meinigen überein. Der Schmelzpunkt von As_2S_2 (nach B. 308°) wird durch Hinzufügung von As erniedrigt bis $225\frac{1}{2}^{\circ}$. Steigt der Gehalt an As noch mehr, so fängt die Kurve wieder zu steigen an, und in der Nähe von 300° zeigt die Kurve einen Knick. Er konnte die Kurve bis auf 476° fortsetzen und extrapoliert für den Schmelzpunkt von As eine Temperatur ein wenig über 500° .

¹ Lieb. Ann. 74, 197.

² Journ. prakt. Chem. [2] 12 (1875), 295; 14 (1876), 1 u. 145.

³ Journ. prakt. Chem. [2] 8 (1873), 89.

⁴ Borodowsky, Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat 14 (1906), 159.

⁵ Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat 14 (1906), 159—80.

Bei jedem Gemische beobachtete er einen Anfangs- und Endschmelzpunkt und meinte aus diesem Grunde, daß es Mischkrystalle geben sollte mit einem Eutektikum bei $225\frac{1}{2}^{\circ}$.

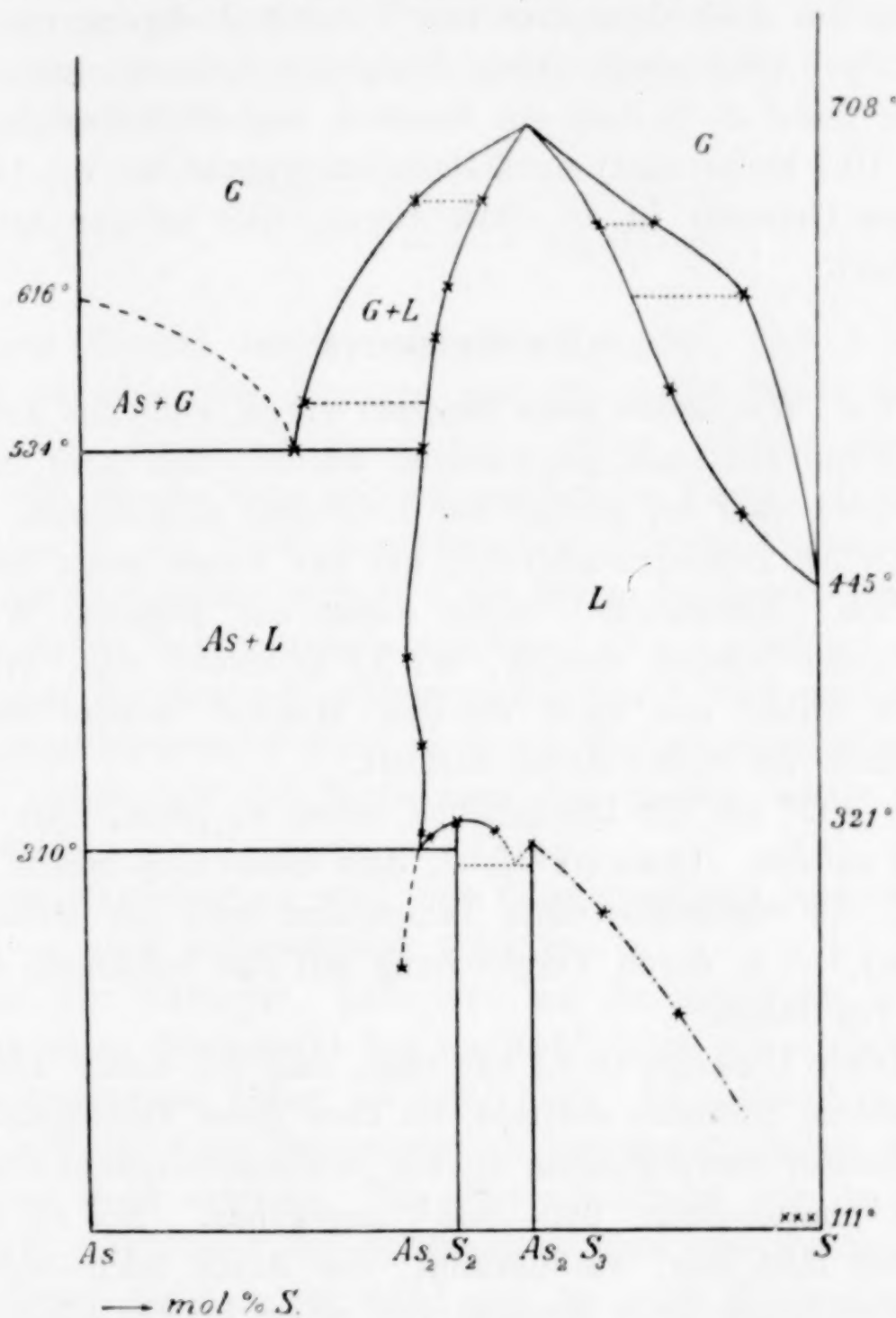


Fig. 4.

Gegen die Ausführung seiner Untersuchungen habe ich folgende Einwendungen:

1. arbeitete er in zugeschmolzenem Rohre, wodurch der Druck nicht mehr 1 Atm. betrug;
2. rührte er nicht fortwährend in der schmelzenden Masse und bekam also keine Gleichgewichtszustände;
3. hatte er seine Röhren aufgestellt in einem von THIELE¹ angegebenen Apparat (ein massives Stück Kupfer, das erwärmt

¹ Chem. Centrbl. 1902 II, 674.

wurde), wo nicht die Temperatur in den Röhren, sondern die der Umgebung abgelesen wird. Auch an der Schwefelseite sind seine Resultate von den meinigen verschieden. B. findet eine lineare Erniedrigung des Schmelzpunktes von S durch Zufügung von As (von 119—113°). Aber auch diese Resultate können nicht richtig sein. Er findet z. B. daß ein Gemisch von 21.9 Gewichtsprozent As (oder 10.7 Molprozent) einen Endschmelzpunkt hat von 113°, und ein solches Gemisch ist so stark viscos, daß es gar nicht mehr krystallisiert.

Die Siedekurve.

Arsen. Wie schon oben bemerkt wurde, kann das Arsen beim Atmosphärendruck nicht geschmolzen werden, und wird daher der krystallisierte Stoff bei genügender Erhitzung sublimieren.

Schon bei Zimmertemperatur hat das Arsen einen merkbaren Dampfdruck. ZENGHELES¹ zeigte dieses auf folgende Weise: In einem abgeschlossenen Raume, wo As anwesend war, brachte er ein Stück Silber und nach wenigen Monaten konnte festgestellt werden, daß das Silber Arsen enthielt.

Über 400° ist der Dampfdruck schon so groß, daß bald ein Sublimat auftritt. CONECHY² fand, daß dieses sich bildete bei 449 bis 450°. Er bestimmte diese Temperatur nach der Methode von CARNELLEY,³ d. h. durch Vergleichung mit den bekannten Schmelzpunkten von Salzen.

Obgleich CONECHY (l. c.) nur sagt, daß bei dieser Temperatur ein merkbares Sublimat entsteht, ist eben diese Temperatur in die ganze Literatur übergegangen, wie der Sublimationspunkt des Arsens. ERDMANN⁴ hatte dafür 360—365° angegeben. Bei so niedriger Temperatur läßt sich, wie bekannt, das Arsen leicht sublimieren durch Überführung eines Stromes von einem inerten Gase, aber es ist deutlich, daß wir dann weit unter der wesentlichen Sublimationstemperatur zurückbleiben, weil diese durch Hinzufügung eines zweiten Gases bedeutend erniedrigt werden kann.

Offenbar ist es gestattet, hier die VAN'T HOFFsche Formel:

$$\Delta T = \frac{0.02 T^2}{Q}$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **57** (1906), 92.

² *Chem. News* **41** (1880), 189.

³ *Chem. Jahrb.* **1878**.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 437.

anzuwenden,¹ wo ΔT die mol. Erniedrigung der Sublimationstemperatur darstellt. Wenn nur eine genügende Menge des zweiten Stoffes hinzugefügt wird, kann die Sublimationstemperatur willkürlich erniedrigt werden. Deutlicher noch folgt dieses aus der Formel, welche von VAN LAAR² abgeleitet wurde für den allgemeinen Lauf der Schmelzkurve:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{R T_0}{q} \log (1-x)}.$$

Diese Formel beruht auf der Tatsache, daß beim Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase die thermodynamischen Potentiale gleich sein sollen. Genau dieselbe Ableitung gilt für die feste und die gasförmige Phase. In der Formel stellt dann T_0 die Sublimationstemperatur beim Atmosphärendruck dar, q die Sublimationswärme, x die Menge des inerten Gases und T die erniedrigte Sublimationstemperatur. Wenn x wächst, wird auch der Nenner des Bruches größer werden und T wird abnehmen. Die Sublimationstemperatur kann in dieser Weise unbestimmt erniedrigt werden, wenn nur die Siedekurve des inerten Gases nicht erreicht wird.

Diese Erniedrigung wird nur dann praktisch anzuzeigen sein, wenn $1-x$ noch wahrnehmbar groß ist.

Aus der Tatsache, daß eine an As gesättigte Lösung des Realgars einen Siedepunkt hat von 534° , folgt schon, daß die Sublimationstemperatur höher als 534° liegt. Es gelang mir in sehr einfacher Weise diese Temperatur zu bestimmen, indem ich das As in offenem Rohr erhitzte. Ein Thermoelement war in das Rohr eingesenkt. Während der Sublimation blieb die Temperatur konstant, dieses geschah bei 616° und es muß daher dieser Punkt als der wahre Sublimationspunkt des Arsens betrachtet werden.³

Gemische von Schwefel und Arsen.

Von diesen Gemischen sollten nicht nur die Siedepunkte, sondern auch die Zusammensetzung der dazu gehörigen Dämpfe bestimmt werden.

¹ Roozeboom, Kon. Ak., 9. Dez. 1903.

² Kon. Ak. Januari 1903, p. 480.

³ Neuerdings gaben KRAFT und KNOCKE eine Sublimationstemperatur von $554-556^\circ$. Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 203.

Bekannt war nur, daß die Verbindung As_2S_3 in der Nähe von 700° ungeändert überdestilliert (MITSCHERLICH).¹

Für die Bestimmung der Siedepunkte wurde eine bestimmte Menge Schwefel und Arsen abgewogen und ein wenig erwärmt bis die gewünschte Verbindung sich einstellte. Dann wurden die Gemische in einem vertikalen Rohre auf der Flamme erhitzt bis zum Siedepunkt. Es sollte dabei möglichst wenig Dampf überdestilliert werden und deshalb wurde keine Kohlensäure eingeleitet, weil sonst sicher eine ziemlich große Masse des Schwefels mitgeführt worden wäre.

In der siedenden Flüssigkeit war wieder das Thermoelement aufgestellt und dieses zeigte beim Siedepunkt einen konstanten Ausschlag. Ich wiederholte jeden Versuch und wenn zweimal derselbe Ausschlag zurückkehrte, wurde die dazu gehörige Temperatur als der Siedepunkt betrachtet.

In dieser Weise fand ich folgende Siedepunkte:

% S	Siedepunkt in °
90	494
80	552
70	650
61.7	698
60	708
56.1	667
51.1	612
50	596
Gesätt. Lösg.	534

Nach einer Löslichkeitsbestimmung enthielt die letzte Lösung 45.8% S. Mit dem Thermometer hatte ich für dessen Siedepunkt genau dieselbe Zahl 534 gefunden.

Obgleich im allgemeinen bei einer gesättigten Lösung häufig eine Überhitzung auftritt, war dieses hier offenbar nicht der Fall gewesen, sonst hätten die zwei Versuche niemals so übereinstimmende Zahlen geben können.

Weiter als 45.8% S war die Siedepunktskurve natürlich nicht zu verfolgen.

Ich bestimmte nur noch einmal den Siedepunkt des natürlichen

¹ Siehe SVARVAZY u. MESSINGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1343.

Auripigments und fand dafür 707°; auch dieses stimmt sehr gut mit 700° für das 60% S enthaltende Gemisch.

Die Bestimmung der Dampfkurve war viel schwieriger als die der Siedekurve.

Ich sollte dafür die Zusammensetzung des Dampfes, der im Gleichgewicht war mit der siedenden Flüssigkeit, von bekannter Zusammensetzung finden.

In einer Retorte wurde eine große Menge S und As in bekannten Quantitäten erwärmt bis sich die Verbindung bildete. Jetzt umgab ich die Retorte mit einem Mantel aus Asbest, wo nur der Hals herauskam. Unten war eine Öffnung im Mantel, welche aber durch eine etwas höher stehende Platte Asbest wieder abgeschlossen werden konnte, damit die Flamme nicht den Boden der Retorte berühren konnte. Wenn die Menge zu sieden anfang, kondensierte sich bald der Dampf oben im Halse der Retorte fast immer wie ein glasiger Stoff. Wenn ich meinte, daß sich genug kondensiert hatte um zu analysieren, wurde die Flamme entfernt, der Hals der Retorte abgeschnitten und das ganze Destillat gesammelt, fein gestossen und analysiert.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Zusammensetzung der Flüssigkeit % S	Zusammensetzung des Dampfes % S
75	91
70	75
60	59
55	43
47.5	34
Gesätt. Lösg.	32

Nach dieser Methode kann die Zusammensetzung des Dampfes, welche im Gleichgewicht ist mit festem As, nicht bestimmt werden, denn es ist unmöglich ein homogenes Gemisch zu bereiten, welches weniger als 45% S enthält.

Wenn man versucht mehr As hinzuzufügen, so bleibt die gesättigte Lösung des As in As_2S_2 bestehen und das Destillat liefert nur einen Dampf, der 32% S enthält.

In der Fig. 4 wurde durch eine Punktlinie der angenommene Lauf der Sublimationskurve angegeben.

Ich habe nicht versucht, ob sich aus dem homogenen Gasgemische vielleicht Mischkrystalle von As und S absetzen, da mir dieses nicht wahrscheinlich vorkam.

Das kondensierte Destillat von 32 % S konnte leicht als eine Verbindung betrachtet werden (As_7S_3). Außerdem sehen wir aus der Figur, daß dieses Gemisch unverändert überdestilliert, aber auch daß der Punkt genau mit einem Eutektikum zu vergleichen ist, wo bei einer bestimmten Temperatur totale Erstarrung stattfindet.

Betrachten wir den übrigen Teil der Siedekurve, so sehen wir sofort, daß bei 50 % S Dampf- und Flüssigkeitskurve ziemlich weit von einander entfernt sind. Dieses deutet auf stark dissoziiertes As_2S_2 . Auf S. 93 habe ich schon bemerkt, daß flüssiges As_2S_2 teilweise dissoziiert ist und SVARVAZY und MESSINGER¹ teilten mit, daß die Dampfdichtheit des Realgases bei $\pm 1000^\circ$ 7.51 bei 588° 12.52 beträgt, während die des Molekels As_2S_2 berechnet wird auf 7.403.

Das As_2S_3 ist aber nicht dissoziiert, denn ein Gemisch von 60 % S gibt einen Dampf von 59 % und wenn man dabei die Genauigkeitsgrad der Siedekurve betrachtet, so können wir sagen, daß Flüssigkeit und Dampf dieselbe Zusammensetzung haben und die Verbindung also unverändert überdestilliert.

KRAFFT² fand überdies, daß bei einer Temperatur von 240° , wo der Dampfdruck weniger als 1 Atmosphäre beträgt (denn der Siedepunkt liegt bei 708°), das Auripigment im Vakuum des Kathodenlichtes unverändert überdestilliert. Hieraus sehen wir, daß das Maximum in der Siedekurve kein zufälliges ist und daß es auf das Bestehen einer Verbindung As_2S_3 hindeutet.

Der weitere Lauf der Siedekurve gibt keine Andeutung über das Bestehen der Verbindung As_2S_5 .

Resultate.

Bei der Bestimmung von Schmelz- und Siedekurve des Systems Schwefel und Arsen wurde ein Beispiel gefunden von einem der acht Fälle, welche BAKHUIS ROOZEBOOM in seiner „Heterogene Gleichgewichte“ theoretisch abgeleitet hat.

Aus diesen Kurven sieht man, daß das As_2S_2 nicht nur, wie

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30 (1897), 1343.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 40 (1907), 4778.

bekannt, in der Dampfphase, sondern auch in der flüssigen teilweise dissoziiert ist, und daß As_2S_3 undissoziiert überdestillieren kann.

Über das Bestehen von As_2S_5 bekommt man keine bestimmte Andeutung.

Diese Arbeit, welche noch auf Veranlassung meines unvergeßlichen Lehrers BAKHUIS ROOZEBOOM angefangen worden war, konnte leider erst nach seinem Tode beendet werden.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1909.

Über die Reduktion und Bestimmung der Perchlorate.

Von

V. ROTHMUND.

Bekanntlich wird das Perchloration von den gewöhnlichen Reduktionsmitteln wie schweflige Säure, Jodion, Ferroion, Zink, Natriumamalgam usw. auch nach längerem Kochen nicht reduziert. Ebenso wenig gelingt eine Reduktion durch Elektrolyse. Zur quantitativen Bestimmung der Perchlorate war man daher auf die umständlichen Wege des Erhitzens im Rohr mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat oder der Zersetzung beim Erhitzen im trockenen Zustande angewiesen.¹

Es fragt sich nun: Ist das zur Reduktion erforderliche Potential höher als der Punkt der Wasserstoffentwicklung gelegen, und demnach eine Reduktion in wässriger Lösung überhaupt nicht möglich, oder ist die Geschwindigkeit des Vorganges so gering, daß die Reduktion sich bei nicht allzulanger Fortsetzung der Versuche der Beobachtung entzieht?

Zunächst sollte man das erstere für wahrscheinlich halten, da die Wasserstoff entwickelnden Metalle sich als unwirksam erweisen. Es liegen aber doch zwei Beobachtungen vor, nach denen eine Reduktion in wässriger Lösung unter Umständen eintreten kann, eine ältere von TOMMASI² und eine neuere von B. SJOLLEMA.³

TOMMASI gibt an, daß durch Zink, Cadmium, Magnesium oder Aluminium weder in saurer noch in alkalischer Lösung, weder bei mittlerer Temperatur noch bei 100° eine Reduktion sich erzielen

¹ TREADWELL, *Analyt. Chemie*, 4. Aufl., S. 350. — SJOLLEMA, *Chem. Ztg.* 20 (1896), 1002. — ERCK, *Chem. Ztg.* 21 (1897), 10. — DUPRÉ, *Journ. chem. ind.* 21 (1902), 825.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 1705.

³ *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 127.

lasse, daß diese dagegen leicht schon bei mittlerer Temperatur durch Natriumbisulfit und Zink, also durch hydroschweflige Säure bewirkt werden kann.

SJOLLEMA verwendet als Reduktionsmittel Ferrohydroxyd in großem Überschuß und erreicht dadurch eine praktisch vollständige Reduktion, so daß sich dieser Vorgang zu einer quantitativen Bestimmungsmethode verwerten läßt. Die Bedingungen, unter denen dies möglich ist, sind folgende: Die Lösung darf nicht stark alkalisch sein. Für 0.4 g Kaliumperchlorat sind 40 g Eisenvitriol und 25 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.33, d. h. von 30⁰/₀, zuzusetzen und 3 Stunden zu kochen. Dann wird der Niederschlag der Eisenhydroxyde durch Kochen mit Salpetersäure in Lösung gebracht und das Chlor maßanalytisch bestimmt. Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Methode schon wegen der großen Menge der zu verwendenden Reagenzien nicht sehr bequem und nicht sehr genau sein kann. Die von SJOLLEMA ausgeführten Bestimmungen zeigen Fehler bis 2⁰/₀. Bei einer genau nach seinen Angaben ausgeführten Bestimmung fand ich noch weniger befriedigende Resultate.

Wenn somit auch diese Methode in bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit strengeren Anforderungen nicht entspricht, so zeigt ihre Ausführbarkeit doch, daß eine Reduktion des Perchlorats in wässriger Lösung möglich und daß somit die erste der oben erwähnten Möglichkeiten unzutreffend ist.

Ich habe nun nach anderen Reduktionsmitteln gesucht, durch deren Anwendung sich die Bestimmung bequemer und genauer ausführen läßt und schließlich in den Salzen des dreiwertigen Titans ein geeignetes Mittel gefunden. Diese Salze haben ja auch in vielen anderen Fällen sich als sehr wertvoll zur Ausführung von Reduktionen erwiesen, bei denen andere Mittel versagen.¹ Vor kurzem ist von KNECHT² eine Bestimmung der Chlorate unter Verwendung von Titantrichlorid mitgeteilt worden, doch ist in diesem Fall die Wirksamkeit des Titansalzes nichts Auffallendes, da ja die Reduktion des Chlorations auch durch andere Mittel leicht gelingt.

Eine genaue Bestimmung eines Perchlorats läßt sich in folgender Weise ausführen: Man stellt nach der von B. DIETHELM und F. FOERSTER³ beschriebenen Methode eine Lösung von Titano-

¹ E. KNECHT und E. HIBBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1549; **38** (1905), 3318; **40** (1906), 3819.

² *Journ. chem. ind.* **27** (1908), 434.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **62** (1908), 132.

sulfat¹ her, die ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol Titan und 2 Mol Schwefelsäure im Liter enthält. Von dieser Lösung werden für 1 Millimol oder 0.1386 g Kaliumperchlorat 30 ccm, d. i. etwa das Doppelte der theoretischen Menge, und 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, hierauf eine Stunde in einem mit einem kleinen Kühler versehenen Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von Kohlendioxyd gekocht, dann nach dem Abkühlen das überschüssige Titanosalz mit Kaliumpermanganat oxydiert und schliesslich das Chlor nach der Methode von VOLHARD titriert. Man könnte natürlich auch, wie es von KNECHT² angegeben wird, das überschüssige Titanosalz mit Eisenalaunlösung titrieren, doch scheint mir dies in dem vorliegenden Falle weniger zweckmässig, da man nach diesem Verfahren den Luftsauerstoff sorgfältig ausschliessen müßte.

Ich erhielt nach dieser Methode folgende Analysenresultate:

Millimol KClO_4 abgewogen:	0.500	0.500	0.500	1.260	0.913	0.742
„ KClO_4 gefunden:	0.498	0.499	0.497	1.258	0.914	0.743

Es ist also unter den angegebenen Bedingungen eine praktisch vollständige Reduktion des Perchlorats erzielt worden. Die Bestimmung läßt an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Es ist klar, daß man auch leicht mit Hilfe des angegebenen Verfahrens Chlorate und Perchlorate nebeneinander bestimmen kann, indem man in einer Portion mittels eines nur das Chlorat angreifenden Reduktionsmittels wie Ferrosalz in saurer Lösung die Menge des Chlors, in einer anderen durch Reduktion mit Titanosulfat den gesamten Chlorgehalt ermittelt.

Auch die technisch wichtige Bestimmung des Perchlorats bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Nitraten bietet keine Schwierigkeit, nur muß natürlich die Salpetersäure, da sie von der Titanosulfatlösung ebenfalls reduziert wird, vorher, etwa durch elektrolitische Reduktion, entfernt werden.

¹ Gewöhnlich bezeichnet man die Salze des zweiwertigen Titans als Titanosalze. Da deren Existenz aber sehr fraglich und diese Salze, wenn sie existieren, jedenfalls in wässriger Lösung ganz unbeständig sind, glaube ich, daß es keinem Bedenken unterliegt, für die Salze des dreiwertigen Titans an Stelle der schwerfälligen, der sonstigen jetzt üblichen Nomenklatur nicht entsprechenden Bezeichnungen „Titansesquisulfat“ usw. die Bezeichnung „Titanosulfat“ zu verwenden.

² l. c.

Natürlich kann man auch, statt vom Titanosalz Gebrauch zu machen, der Lösung des Perchlorats Titanisulfat zusetzen und dann mit Zink oder auf elektrolytischem Wege reduzieren. Ich bin den Bedingungen, unter denen man hier analytisch verwertbare Resultate erhält, nicht näher nachgegangen, glaube aber kaum, daß diese Methoden so schnell und so bequem zum Ziel führen werden, wie der angegebene Weg.

Es fragt sich nun, ob es nicht auch andere Reduktionsmittel gibt, welche das Perchlorat in Chlorid überführen. Daß schweflige Säure, Jodion, Ferroion, die Metalle Zink, Natrium usw. diese Wirkung nicht haben, ist, wie erwähnt, durch viele Arbeiten nachgewiesen.

Reduzierend wirken, wie ich fand, außer den erwähnten Mitteln Titanosalz, Ferrohydroxyd und hydroschweflige Säure noch die niederen Oxydationsstufen der Vanadin- und Molybdänsalze; sehr viel langsamer diejenigen der Salze des Wolframs und auch nach mehrstündigem Kochen nur spurenweise Chromosalze.

Ohne auf die interessante theoretische Seite der Frage näher eingehen zu wollen, möchte ich nur folgendes hervorheben: Es kommt bei dem untersuchten Vorgang offenbar ausschließlich auf die spezifische Geschwindigkeit an, mit der das betreffende Reduktionsmittel wirkt, während das Potential desselben ganz in den Hintergrund tritt. Das Zink, mit dessen Hilfe die niederen Oxyde des Titans und Vanadins hergestellt werden können, das diesen also an Stärke als Reduktionsmittel weit überlegen ist, erweist sich als unwirksam. Setzen wir dagegen dem Zink Titansäure hinzu, so findet eine intermediäre Reduktion zu Titanosalz und durch Übertragungskatalyse eine Reduktion des Perchlorations statt.

Noch deutlicher werden diese merkwürdigen Verhältnisse, wenn wir die Reduktionspotentiale betrachten. In der folgenden der Arbeit von R. DIETHELM und F. FOERSTER entlehnten Tabelle sind diese mitgeteilt und zwar bedeutet ϵ_h das Potential gegen die Wasserstoffelektrode, wenn das reduzierende Salz und das höherwertige, welches daraus entsteht, also in unserem Fall das dreiwertige und das vierwertige Titan, in gleicher Konzentration vorliegen. Das Potential des Zinks bezieht sich auf eine an Zinkion normale Lösung.

Von den in dieser Tabelle angegebenen Reduktionsmitteln sind gerade die beiden ersten mit dem höchsten Reduktionspotential den Perchloraten gegenüber unwirksam oder außerordentlich langsam

Reduktionsmittel:	Bedingung der Messung:	ϵ_h
Zn	1 Mol Zn ⁺⁺ im Liter	+0.770
Cr ⁺⁺ /Cr ⁺⁺⁺	0.1 Mol Cr; 1-norm. HCl	+0.38
V ⁺⁺ /V ⁺⁺⁺	0.1 Mol V; 1-norm. H ₂ SO ₄	+0.204
Ti ⁺⁺⁺ /Ti ⁺⁺⁺⁺	0.45 Mol Ti; 4-norm. H ₂ SO ₄	-0.056
V ⁺⁺⁺ /V ⁺⁺⁺⁺	0.1 Mol V;	-0.312

wirksam, während die Titanosalze, deren Reduktionspotential erheblich geringer ist und unter den angegebenen Umständen noch unter demjenigen des Wasserstoffs steht und dieses erst, wenn 89% im reduzierten Zustand vorhanden sind erreicht, sich als ein relativ sehr schnell wirkendes Reduktionsmittel erweist. Auch die Salze des zwei- oder dreiwertigen Vanadins — welche Stufe hier in Frage kommt, ist noch nicht entschieden — wirken reduzierend auf die Perchlorate, obwohl sie ihrem Potential nach schwächer sind als Zink oder Chromosalze.

Wir stehen hier vor einem besonders auffallenden Beispiel der Verminderung des chemischen Widerstandes durch Schwermetallsalze, und zwar, wie es scheint, vorzüglich durch die gefärbten Salze der in mehreren Wertigkeitsstufen auftretenden Metalle. Es sind dies Vorgänge, die seit der Entdeckung der katalytischen Wirkung der Eisensalze auf die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion durch SCHÖNBEIN bis in die neueste Zeit, der wir die Aufindung der Wirksamkeit der Titanosalze bei so vielen Reduktionen, namentlich durch die Arbeiten von E. KNECHT, sowie des analogen Einflusses der Vanadosalze,¹ welche elektrolytische und andere Reaktionen, wie die Einwirkung von Jodion auf Chlorate sehr stark beschleunigen und sogar imstande sind, aus Schwefelsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln, in immer steigendem Mafse das Interesse auf sich gezogen haben und trotzdem in ihrem Wesen noch so rätselhaft geblieben sind.

Interessant ist noch der grofse Unterschied in der Geschwindigkeit der Reduktion der Perchlorate und der Chlorate durch die Titanosalze. Erstere erfordern zur praktisch vollständigen Reduktion ein etwa einstündiges Kochen, bei den letzteren genügt nach KNECHT schon eine 3 Minuten dauernde Einwirkung in der Kälte.

¹ A. PICCINI und L. MARINO, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 69. — FOERSTER und CHILESOTTI, *Z. f. Elektrochem.* **7** (1903), 768. — RUTTER, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 368. — R. LUTHER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **46** (1907), 521. — HOFER und JACOB, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3187.

Zusammenfassung.

Während das Perchloration von den üblichen Reduktionsmitteln nicht angegriffen wird, läßt sich verhältnismäßig rasch eine Reduktion durch Einwirkung der reduzierten Salze des Titans, Vanadins und Molybdäns, sehr viel langsamer derjenigen des Wolframs und kaum merklich derjenigen des Chroms erzielen. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, nach der durch Reduktion mit Titanosulfat eine einfache und genaue Bestimmung des Perchloration in saurer Lösung ausgeführt werden kann.

Prag, Physik.-chem. Institut der deutschen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1909.

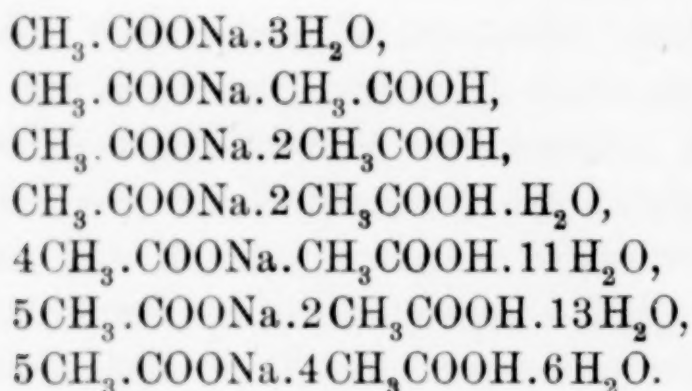
Natriumacetate bei 30°.

Von

M. DUKELSKI.

Mit 1 Figur im Text.

Man findet in der Literatur Angaben über die Existenz folgender Natriumacetate:¹



Vorliegende Abhandlung enthält die Resultate einer phasentheoretischen Untersuchung des Systems $(\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$ bei 30°, wobei die Zusammensetzung der festen Phasen nach der bekannten „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS festgestellt wurde.

Für die Bereitung der Gemische dienten je nach Bedarf kohlen säurefreie Lösungen von Natronhydrat, wasserhaltiges oder wasserfreies Na-Acetat, Essigsäure und Essigsäureanhydrid.

Die Analyse der Proben wurde so ausgeführt, daß zunächst die freie Essigsäure, bzw. das Natronhydrat titrimetrisch bestimmt wurde, dann in einer anderen Probe die gesamte Essigsäure durch Destillation mit Phosphorsäure und Titration des Destillates gefunden wurde. Zur Destillation diente ein WÜRTZscher Kolben, der mit einem LIEBIGschen Kühler verbunden war. Durch einen am Kolben angebrachten Hahntrichter konnte Wasser beliebig zugefügt

¹ LESCOEUR, *Compt. rend.* 78, 1044. — VILLIERS, *Compt. rend.* 84, 774, und 85, 755.

werden. Es wurde soweit destilliert bis bei 30 ccm Flüssigkeit im Destillierkolben, 10 ccm des Destillates durch einen Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natronhydratlösung neutralisiert wurden. Es gelingt leicht auf diese Weise recht genaue Resultate zu erzielen.

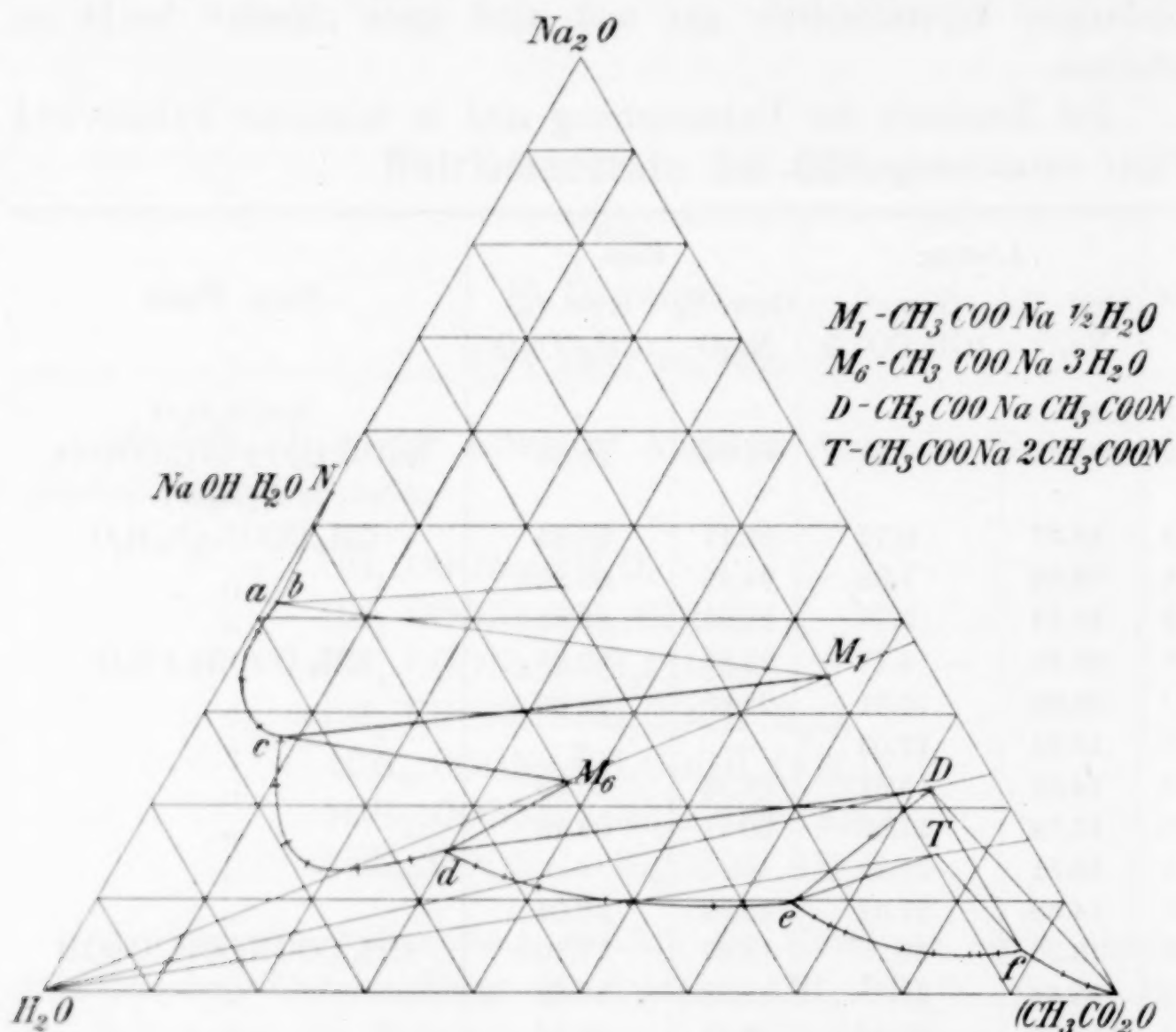
Die Gleichgewichte stellen sich sehr schnell ein. Die Verbindungen krystallisieren gut und sind gute „Reste“ leicht zu erhalten.

Die Resultate der Untersuchung sind in folgender Tabelle und Figur zusammengestellt.

Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	Gew.-% Na ₂ O	Gew.-% (CH ₃ CO) ₂ O	Gew.-% Na ₂ O	Gew.-% (CH ₃ CO) ₂ O	
1	$\pm 42^1$	—	—	—	NaOH.H ₂ O
2	41.52	0.98	43.02	15.83	NaOH.H ₂ O + CH ₃ .COONa. $\frac{1}{2}$ H ₂ O
3	38.37	0.72	36.11	29.55	CH ₃ .COONa. $\frac{1}{2}$ H ₂ O
4	33.54	1.38	34.25	30.88	„
5	28.74	5.73	31.03	28.81	„
6	26.91	8.77	23.86	30.18	CH ₃ .COONa.3 H ₂ O
7	22.02	10.61	22.69	29.60	„
8	19.24	12.03	—	—	„
9	14.89	15.52	19.52	26.80	„
10	13.74	17.50	20.76	33.13	„
11	13.51	22.25	—	—	„
12	14.38	27.02	18.82	33.04	„
13	13.50	33.12	18.69	57.10	CH ₃ .COONa.CH ₃ .COOH
14	12.44	36.70	18.28	59.82	„
15	11.23	40.41	16.54	56.13	„
16	10.26	47.28	16.71	60.80	„
17	9.74	49.89	16.37	61.77	„
18	9.68	57.75	18.24	67.74	„
19	9.69	60.55	17.38	67.62	„
20	8.48	67.79	11.64	71.60	CH ₃ .COONa.2 CH ₃ .COOH
21	7.34	69.08	12.42	73.46	„
22	6.42	71.36	11.24	73.73	„
23	5.01	77.79	—	—	„
24	4.62	80.60	12.26	77.17	„
25	4.52	84.03	11.73	78.54	„
26	4.54	84.76	11.31	79.25	„
27	4.57	86.61	12.87	78.41	„
28	2.23	93.89	15.48	78.96	CH ₃ .COONa.CH ₃ .COOH
29	0.98	97.00	15.73	79.54	„
30	0.23	99.59	14.76	81.11	„

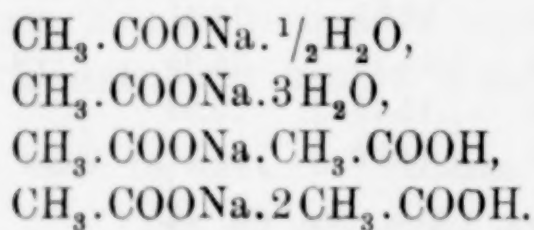
¹ PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* **63**, 890.

Betrachtet man die Figur, so sieht man, daß Natronhydrat in Anwesenheit von Essigsäure nur ein ganz geringes Existenzgebiet besitzt, welches durch das Dreieck Nba begrenzt ist. Punkt a entspricht nach PICKERING ungefähr 42% Na_2O , Punkt b ist aus dem Versuch Nr. 2 festgestellt worden. Das Gebiet bM_1C entspricht dem



Hydrat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, was aus den Versuchen 3, 4 und 5 hervorgeht, bei c ändert sich die Zusammensetzung der festen Phase und es scheidet sich das gewöhnliche Trihydrat des Monoacetats aus. Bei d gelangen wir in das Gebiet von $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, welches sich bis e erstreckt, wo die Verbindung $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ sich ausscheidet. Beim Hinzufügen von Essigsäureanhydrid ändert sich der Gang der Isotherme und es fällt wieder $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ aus.

Somit existieren in stabiler Form bei 30° nur:



Ich hatte früher Isothermen bei 30° für K-, Na- und Li-Borate angegeben und wollte auch Borate der Schwermetalle untersuchen. Vorversuche zeigten, daß hier große Schwierigkeiten für die phasentheoretische Untersuchung vorliegen. Deshalb wandte ich mich zu den Acetaten und hoffe bald in der Lage zu sein, Isothermen für verschiedene Acetate angeben zu können.

Kiew (Russland), Physik.-chem. Laboratorium der Universität, Febr. 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1909.

Gleichgewichte im System: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ bei 30° .

Von

M. DUKELSKI.

Mit 1 Figur im Text.

Löst man Borsäure in Essigsäurelösungen verschiedener Konzentration, so fällt, wie HERZ¹ angegeben hat, die Löslichkeit der Borsäure mit zunehmender Konzentration der Essigsäure. In wasserfreier Essigsäure ist Borsäure sehr wenig löslich, wie man aus weiter unten folgenden Versuchen ersehen kann. Setzt man aber zu dieser Lösung Essigsäureanhydrid zu und wartet bis Gleichgewicht eingetreten ist, so bemerkt man eine große Zunahme der Löslichkeit von Borsäure, es bilden sich dabei neue feste Phasen, welche man auch beim Zersetzen der von PICTET und GELEZNOFF beschriebenen Verbindung $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ² durch Wasser erhält.

Ich versuchte die Gleichgewichte im System $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ bei 30° zu bestimmen.

Einige Schwierigkeiten bot die analytische Bestimmung der Komponenten. Die von PICTET benutzte Methode ist umständlich und bei Serienbestimmungen sehr zeitraubend. Versuche einen Indicator zu finden, der nur auf eine der Säuren scharf reagieren sollte, führten nicht zum Ziel. Als zuverlässigste und bequemste Methode erwies sich die Titration mit Jodid-Jodatgemisch und Thio-sulfat. Borsäure ist ganz indifferent gegenüber diesem Gemisch, Essigsäure jedoch scheidet Jod, wie andere Säuren aus. Über die jodometrische Bestimmung von Essigsäure liegen ganz widersprechende Angaben vor. So soll nach GRÖGER³ und nach FURRY⁴

¹ Z. anorg. Chem. 34 205.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 2219.

³ Zeitschr. angew. Chem. 12, 356.

⁴ Amer. Chem. Journ. 6, 341.

diese Methode ganz unbrauchbare Resultate liefern, Kux¹ jedoch, der das ausgeschiedene Jod nicht titrimetrisch, sondern gasvolumetrisch bestimmte, fand ziemlich genaue Resultate.

Nach meinen Versuchen ist die Methode eine ganz brauchbare, allein geht die Ausscheidung von Jod so langsam, daß man 40 bis 44 Stunden warten muß, ehe man mit Thiosulfat titriert. GRÖGER dehnte seine Versuche nur bis 24 Stunden und erhielt deshalb keine guten Resultate. Bringt man seine Zahlen auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so erhält man eine Kurve, die zuerst steil in die Höhe geht, später aber ganz allmählich steigt. Durch Extrapolation findet man leicht, daß GRÖGER nach 37—38 Stunden das theoretische Ende der Titration erreichen würde. Kux erwärmte seine Lösungen bis 70° und war bei ihm nach 2 Stunden das ganze Jod ausgeschieden. Ich fand, daß man schon bei 25—30° deutliche Jodverdampfung beobachtet. Deshalb führte ich alle meine Versuche bei 15—18° aus, und um die schädliche Kohlensäurewirkung zu hemmen, stellte ich mir alle Lösungen mit sorgfältig destilliertem und ausgekochtem Wasser her. Die Proben wurden in gut verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es ergab sich:

1. Versuchsreihe:

40 ccm Essigsäurelösung erforderten 88.15 ccm Thiosulfat.

Gefunden:	Probe 1.	Nach 14 Stunden	85.70 ccm
	„ 2.	„ 37	„ 88.25 „
	„ 3.	„ 40	„ 88.30 „
	„ 4.	„ 44	„ 88.30 „

2. Versuchsreihe:

30 ccm Essigsäure erforderten 43.25 ccm Thiosulfat.

Gefunden:	Probe 1.	Nach 12 Stunden	40.90 ccm
	„ 2.	„ 30	„ 43.05 „
	„ 3.	„ 40	„ 43.35 „
	„ 4.	„ 42	„ 43.30 „
	„ 5.	„ 44	„ 43.35 „
	„ 6.	„ 46	„ 43.20 „

Somit scheint nach 40 Stunden die Titration praktisch beendet zu sein. Ich titrierte immer nach 40—44 Stunden und erhielt ge-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 138.

wöhnlich gute Übereinstimmung bei verschiedenen Proben derselben Lösung. Die vollständige Analyse bestand in einer Titration der Gesamtacidität mittels $\frac{1}{10}$ -Normallösung von NaOH unter Zusatz von Mannit und in einer zweiten jodometrischen Bestimmung der Essigsäure allein.¹

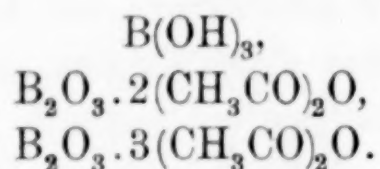
Zur Bestimmung der festen Phasen wurde auch hier die „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS angewandt. Als Material für die verschiedenen Mischungen dienten Essigsäure, Borsäure, die betreffenden Anhydride und die PICTERSche Verbindung. Die Gleichgewichte stellten sich für einige Proben sehr langsam und einzelne Flaschen mußten 3—4 Wochen geschüttelt werden. Die ganze Isotherme wurde zweimal durchgearbeitet.

Folgende Tabelle und Figur geben die gewonnenen Resultate:

Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	Gew.-% B_2O_3	Gew.-% $(CH_3CO)_2O$	Gew.-% B_2O_3	Gew.-% $(CH_3CO)_2O$	
1	3.55	—	—	—	$B(OH)_3$
2	3.18	7.78	32.61	3.36	„
3	2.98	16.44	—	—	„
4	2.34	28.96	30.76	13.91	„
5	1.98	41.06	—	—	„
6	1.47	52.63	31.83	23.78	„
7	1.12	67.76	—	—	„
8	1.01	73.96	28.36	37.51	„
9	0.54	80.67	—	—	„
10	0.45	84.55	26.31	49.64	$B(OH)_3 + ?$
11	0.39	84.65	28.88	54.41	„
12	0.41	84.48	18.68	67.04	„
13	0.46	84.44	15.11	71.96	„
14	0.50	84.51	20.30	70.94	„
15	4.98	82.13	14.04	78.81	$B_2O_3 \cdot 2(CH_3CO)_2O$
16	5.02	83.82	—	—	„
17	5.13	84.60	15.94	79.14	„
18	5.41	85.68	14.34	80.59	„
19	5.66	86.84	15.44	80.46	„
20	4.82	88.74	9.62	86.17	$B_2O_3 \cdot 3(CH_3CO)_2O$
21	4.71	89.98	11.04	86.00	„
22	4.18	91.16	—	—	„
23	4.06	92.68	10.12	88.23	„
24	3.96	95.04	—	—	„
25	3.10	95.76	—	—	„

¹ Enthielten die Lösungen Essigsäureanhydrid, so wurde dasselbe vor der Titration verseift.

die Lösungen zwischen *b* und *c* wurden trübe und es fielen gewöhnlich feine Flocken aus; die Reste ließen sich schlecht von der Mutterlauge befreien und da die Konjugationslinien sehr nahe aneinander liegen und sehr spitze Winkel bilden, so konnte kein sicherer Schluß über die feste Phase gezogen werden. Es soll versucht werden auf andere Weise diese Phase zu bestimmen, und vorläufig kann also nur festgestellt werden, daß bei 30° im untersuchten System folgende stabile Phasen existieren:



Diese Arbeit wurde zum Teil im Laboratorium von Professor SCHREINEMAKERS in Leyden ausgeführt und möchte ich hier meinen herzlichen Dank für seine Liebenswürdigkeit aussprechen.

Kiew (Russland), Physik.-chem. Laboratorium d. Universität, Febr. 1909

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1909.

Die volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS und HENRY V. FARR.¹

Das Problem der analytischen Bestimmung kleiner Arsenmengen, die in Produkten verschiedenster Natur als Verunreinigung vorhanden sind, tritt immer wieder auf. Der Vergleich der bei der MARSHschen Probe in ihren verschiedenen Abänderungen gebildeten Spiegel und einige colorimetrische Verfahren haben die Frage für die besonderen Fälle gelöst, wo das Arsen nur in Spuren vorhanden ist und eine annähernde Bestimmung desselben genügt. Wir sind dazu geführt worden, ein Verfahren aufzusuchen, mit dem man Arsenmengen in weiteren Grenzen bestimmen kann, z. B. von 0.1 mg oder noch weniger bis 100 mg Arsen, wobei die Genauigkeit so groß ist wie bei der gewöhnlichen quantitativen Analyse.

Oft, aber nicht immer, gibt die Destillation des Arsens als Arsenchlorid nach FISCHER unter diesen Bedingungen als Trennungsmethode gute Resultate; sie hat aber immer den Nachteil, ziemlich zeitraubend zu sein. Sie ist besser geeignet für die Bestimmung größerer als kleinerer Mengen, da das Destillat das Arsen in sehr großer Verdünnung enthält und daneben noch fremde Salze,² oder auch das Arsen in Form von Arsensäure,³ die für die quantitative Bestimmung nicht besonders gut geeignet ist. Ein Verfahren, das dem gedachten Zwecke vollständig entspricht, muß die Bedingungen erfüllen, daß erstens das Arsen direkt in so konzentrierter Form abgeschieden wird, daß die Operation für eine möglichst große Anzahl von Fällen brauchbar bleibt, und daß zweitens das Arsen schnell und genau in der Form, in der es abgeschieden wurde, bestimmbar ist.

Offenbar kann keine der vorhandenen Methoden diese Be-

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Alkalichlorid, wenn das Destillat in Alkalihydroxyd aufgefangen wird.

³ Wenn das Destillat in Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln aufgefangen wird.

dingungen erfüllen. Die bekannte BETTENDORFFsche Reaktion,¹ wonach das Arsen im metallischen Zustand durch ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Stannochlorid abgeschieden wird, schien uns die Möglichkeit zu geben, das Verfahren auszubilden, nach dem wir suchten. Diese Reaktion ist von E. S. PECK² zur colorimetrischen Bestimmung von Arsen in metallischem Eisen angewendet worden. Nach BETTENDORFF ist die Empfindlichkeit der Reaktion so groß, daß sie „aufs bestimmteste“ die Gegenwart von zwei Millionstel Milligramm Ammonium-Magnesium-Arsenat in 1 ccm also von weniger als ein Millionstel des Metalles zu erkennen gestattet. Unsere eigenen Beobachtungen über diesen Punkt bestätigen diese Feststellung, vorausgesetzt natürlich, daß eine Schicht von hinreichender Dicke geprüft wird, und daß die Flüssigkeit im übrigen vollkommen farblos ist.

Das bei der BETTENDORFFschen Probe abgeschiedene Arsen ist zwar fein verteilt, setzt sich aber in 2—3 Stunden gut ab und kann darauf durch ein Asbestfilter abfiltriert werden, ohne Neigung zum Durchlaufen zu zeigen. Das Auswaschen geschieht mit konzentrierter Salzsäure und Wasser, wobei keine Oxydation stattfindet. Wie BETTENDORFF gezeigt hat, enthält das nach seinem Verfahren abgeschiedene Arsen mehr oder weniger Zinn. BETTENDORFF fand 95.86—98.56 % Arsen; die in Form von basischen Chloriden vorhandene Zinnmenge wechselt jedoch in viel weiterem Umfange, als diese Zahlen erkennen lassen; sie hängt von dem Oxydationsgrade der angewendeten Stannochloridlösung, der Temperatur und anderen Umständen ab. Der Niederschlag löst sich in 0.1-, 0.01-, und 0.001-norm. Jodlösung auf, wenn diese durch geeignete Mengen von Natriumbicarbonat oder -phosphat alkalisch gemacht sind. Die Geschwindigkeit, mit der die Lösung erfolgt, hängt hauptsächlich ab von der Menge der Zinnsäure oder der basischen Stannichloride, die im Niederschlag eingeschlossen sind. Wenn diese Verunreinigung beträchtlich ist, so muß der Niederschlag mehrere Stunden mit der Flüssigkeit geschüttelt werden, wenn man vollständige Auflösung erreichen will. Wenn die Verunreinigung jedoch nur gering oder verschwindend ist, so findet die Auflösung in weniger als einer Minute statt. Diese Beobachtung führte uns dazu, die Ausfällung basischer Zinnverbindungen durch Zusatz von Weinsäure zum Reaktionsgemisch von Chlorwasserstoffsäure, Stannochlorid und Arsenit zu

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* **9** (1869), 105.

² *Pharm. Journ.* [4] **13** (1901), 130.

verhindern. Unter diesen Umständen scheint der Niederschlag keine Stannoverbindungen mit nieder zu reißen.

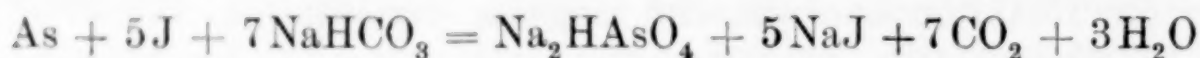
BETTENDORFF fand, daß die Reaktion selbst nach längerer Zeit bei Anwendung von 23 %iger Salzsäure unvollständig ist, während sie mit 25 %iger Salzsäure nach einigen Minuten beendet war. Diese Konzentration stellt demnach das Minimum dar. Es ist besser, mit einer Konzentration von ungefähr 30 % zu arbeiten, was keine Schwierigkeiten bietet, wenn die gewöhnliche Säure von 40 % Anwendung findet. Demnach müssen 25 ccm der letzteren Säure im Minimum für je 10 ccm der zu prüfenden Lösung benutzt werden.¹ Die nächstliegende Möglichkeit eines Fehlers besteht darin, daß während des Reduktionsprozesses durch Verdampfen des sehr flüchtigen Arsenchlorids Verluste eintreten. Hiergegen sicherten wir uns bei unseren ersten Versuchen durch Einschmelzen der Reaktionsgemische in Glasröhren, was zwar wirksam aber zeitraubend ist und sich glücklicherweise als unnötig erwies, da es hinreicht, die Flüssigkeit in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstopfen zu bringen, worausgesetzt, daß die Temperatur nicht höher als 35 bis 40° ist. Die Temperatur darf nicht unter 25° sinken, weil dann die Reaktion unerwünscht langsam verläuft.

In Abwesenheit von Weinsäure scheidet sich gewöhnlich das Arsen nicht sichtbar an den Glaswänden ab, sondern, wenn die Fällung der Zinnverbindungen verhindert wird, so bildet ein kleiner Teil des Arsens bisweilen eine außerordentlich dünne Schicht auf dem Glase. Das Auftreten einer solchen Schicht muß angenommen werden, auch wenn sie nicht sichtbar ist. Der Versuch hat gezeigt, daß eine zwar kleine, aber durch Titration doch bestimmbare Arsenmenge auf der scheinbar ganz klaren Fläche des Gefäßes, in dem die Reduktion stattfindet, vorhanden sein kann.

Das Verfahren wurde schließlich in der folgenden Form ausgeführt: Das zu prüfende Material wird, wenn es in einer Lösung vorliegt, deren Volumen größer als 20 ccm ist, neutralisiert und auf 15—20 ccm eingekocht, sodann in eine Glasflasche von 80 bis 100 ccm Inhalt mit sehr gut eingeschliffenem Stopfen gebracht.

¹ Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß die zu prüfende Substanz nichts enthält, was die Salzsäure neutralisiert. Anderenfalls kann eine weit größere Säuremenge nötig sein. Wenn z. B. Brechweinstein auf Arsen zu prüfen ist, so wird das Salz direkt in der 40 %igen Säure gelöst und es muß noch soviel von der letzteren hinzugefügt werden, daß 25—30 % freie Säure vorhanden ist nach Abzug der zur Chloridbildung verbrauchten Säure.

Zur Flüssigkeit setzt man ihr 2.5 faches Volumen der Zinnlösung, die hergestellt wird durch Auflösen von 20 g Stannochloridkrystallen und 40 g Weinsäure in 1 l 40 % iger Salzsäure.¹ Der Stopfen wird eingesetzt und die Flasche an einem warmen Platz gestellt, bis das gefällte Arsen sich abgesetzt hat, und die obenstehende Flüssigkeit vollkommen wasserklar geworden ist.² Dies erfordert gewöhnlich 2—3 Stunden, wenn die Temperatur ungefähr 40° beträgt. Ein Asbestfilter wird in der üblichen Weise hergestellt, entweder in einem Goochtiegel oder in einer NEUMANNschen Filterröhre. Das gefällte Arsen bringt man mit Hilfe einer geringen Menge konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, die völlig chlorfrei sein muß, auf das Filter. Die Flasche wäscht man wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, die durch das Filter gegossen werden. Das letztere wird vollkommen ausgewaschen, wobei man den Luftzutritt bis zum letzten Waschen nach Möglichkeit beschränkt, eine Vorsichtsmaßregel, die möglicherweise nicht erforderlich ist, die aber angezeigt erscheint. Die geeignete Menge von 0.01- oder von 0.1-norm. Jodlösung wird nun durch eine Pipette in die Flasche gebracht; die Berechnung findet nach der Gleichung



statt und man wendet einen Überschufs von 10—100 % über die theoretische Menge an.³ Der Niederschlag mit dem Asbestfilter wird nun quantitativ in die Flasche gebracht und mit der Jodlösung geschüttelt.⁴ Es muß eine genügende Menge einer 5 % igen Natriumbicarbonat- oder Natriumphosphatlösung hinzugefügt werden, so daß während der ganzen Reaktion Neutralität herrscht; ein unnötig großer Überschufs ist aber zu vermeiden. Das Schütteln wird fortgesetzt, bis der Asbest durch die ganze Flüssigkeit verteilt und bis sicher das ganze Arsen gelöst ist. Nach Zusatz von frischer Stärkelösung wird das überschüssige Jod durch 0.01- oder 0.001-norm. Arsenitlösung zurücktitriert.

¹ Die Reagens bleibt farblos, wenn die Bestandteile arsenfrei sind. Es soll in Flaschen von nicht mehr als 200 ccm Inhalt aufbewahrt werden, die so geschlossen sind, daß der Inhalt vor Oxydation geschützt ist.

² Dies tritt natürlich nicht ein, wenn Nickelchlorid oder andere gefärbte Salze vorhanden sind.

³ 1 ccm $\frac{1}{100}$ -norm. Jodlösung = 0.15 mg As.

⁴ Die Beendigung der Reaktion ist gewöhnlich leicht zu sehen. Beträgt die Arsenmenge weniger als 5 mg, so ist die Reaktion praktisch augenblicklich zu Ende.

Für Arsenmengen unter 0.5 mg kann eine 0.001-Normallösung Verwendung finden; es darf jedoch nicht vergessen werden, daß bei einer solchen Verdünnung eine Korrektur angebracht werden muß für die zur Erzeugung der Endreaktion erforderliche Jodmenge, falls man genaue Resultate zu erhalten wünscht. Diese Korrektur beläuft sich gewöhnlich auf 0.6 ccm einer 0.001-Normallösung für je 50 ccm Lösung, doch muß sie unter den tatsächlichen Verhältnissen jeder Titration bestimmt werden. Ein wichtiger Faktor, der, abgesehen von der Temperatur, die Empfindlichkeit beeinflusst, ist die Konzentration des Jodids in der Flüssigkeit. Für größere Arsenmengen als 10 mg, bis zu 100 mg, benutzt man vorzugsweise eine 0.1-norm. Jodlösung.

Den Genauigkeitsgrad, den man nach diesem Verfahren erwarten darf, erkennt man aus den folgenden Prüfungsanalysen. Eine 0.01-norm. Arsenlösung (0.375 mg Arsen im Kubikzentimeter) wurde hergestellt durch Auflösen von 990.0 mg Arsentrioxyd in reinem Wasser zu 2 l, und ebenso wurde eine 0.2-Normallösung hergestellt durch Auflösen von 9.900 g des Oxyds in Natriumhydroxylösung, Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd und Verdünnen auf 1 l. Die Arsenmengen, welche in Spalte 1 der Tabelle auftreten, wurden durch Abmessen geeigneter Volumina von diesen Lösungen erhalten.

Alle benutzten Meßgeräte waren natürlich genau geeicht. Die Volumina der Standlösungen in Spalte 4 und 5 sind für Temperatur und Gehalt korrigiert.

Nr.	Angew. Arsen in mg	Vol. der Lösung in ccm	Angew. Vol. der HCl in ccm	Angew. Vol. der Jodlösung	Vol. der verbrauchten As-Lösung	Gewicht des gef. As	Fehler in mg
1	3.75	10	25	50.02 N/100	25.02 N/100	3.75	0.00
2	3.75	10	25	41.05	16.03	3.753	+0.003
3 ¹	3.75	10	50	30.03	5.23	3.72	-0.03
4	7.519	20	60	60.06	10.00	7.510	-0.01
5	0.375	2	10	5.01	2.46	0.382	+0.007
6	71.02	10	30	51.01 N/10	35.2 N/100	71.23	+0.21
7 ¹	75.00	10	50	55.04 N/10	49.4 N/100	75.15	+0.15

¹ Bei Nr. 3 u. 7 wurde 0.1 g CuSO₄ zugesetzt, welches die Resultate nicht beeinflusste. Bei einem anderen in der Tabelle nicht angeführten Versuch, der wie Nr. 3, aber ohne CuSO₄, ausgeführt wurde, wandte man statt Stannochlorid Titanchlorid an. Es ergab sich ein Fehler von -0.02 mg für Arsen. Die Reaktion war erst nach 20 Stunden, also langsamer als mit Stannochlorid, beendet.

Ein dem hier beschriebenen ähnliches Verfahren ist von ENGEL und BERNARD¹ veröffentlicht worden. Diese reduzierten das Arsen durch ein Gemisch von hypophosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure und titrierten das gefällte Metall im wesentlichen in derselben Weise wie wir. Ihre Beleganalysen stimmen sehr gut bei größeren Arsenmengen; über Mengen unter 54 mg machen sie keine Mitteilungen. Die Reaktion verläuft sehr viel langsamer als mit Stannochlorid. Infolgedessen müssen die Gemische 12 Stunden stehen und dann gekocht werden, wobei leicht Arsenchlorid verloren gehen kann.

Es ist viel schwieriger, hypophosphorige Säure frei von Spuren von Arsen zu bekommen als das Stannochlorid. Der wichtigste Vorteil, den man durch Anwendung des Zinnsalzes erzielt, liegt wahrscheinlich in den weiten Grenzen seiner Anwendbarkeit. Bei fast allen Salzen, welche man in den gewöhnlichen Fällen der Arsenbestimmung zu unterwerfen wünscht, ist keine andere Operation erforderlich. Selbst Verbindungen von Blei, Wismut oder Antimon brauchen nicht vorher abgetrennt zu werden. Wir haben gefunden, daß Titantrichlorid an Stelle des Zinnsalzes benutzt werden kann, aber soweit bekannt ohne Vorteil. Es ist wahrscheinlich, daß die niederen Chloride von Chrom, Molybdän oder Vanadium demselben Zweck dienen können, doch scheinen sie keine Vorteile zu versprechen.

Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß für die Bestimmung schwacher Arsenspiegel, die nach dem MARSHschen Verfahren hergestellt sind, sich die jodometrische Titration als nützlich erweisen wird. Ein Spiegel von 0.01 mg kann kaum zufriedenstellend gewogen werden, selbst mit der besten Wage, weil das Gewicht des Rohres bei der Behandlung mit den notwendigen Reagenzien einer größeren Änderung unterliegen kann, als das Gewicht des Spiegels beträgt. Aber er kann in 0.001-norm. Jodlösung oder Jodstärkelösung² aufgelöst werden und deren Überschufs durch Arsenit oder Thiosulfat von derselben Normalität zurücktitriert werden. Für kleinere Spiegel als diese müssen optische Vergleichsmethoden Anwendung finden.

¹ *Compt. rend.* **122** (1896), 390.

² *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 180.

Saint Louis, Laboratories of the Mallinckrodt Chem. Works, 23. Jan. 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1909.

Untersuchungen über Calcium-Alkalisulfate.

Von
J. D'ANS.

Experimentell bearbeitet mit Herrn O. SCHREINER.

Mit 6 Figuren im Text.

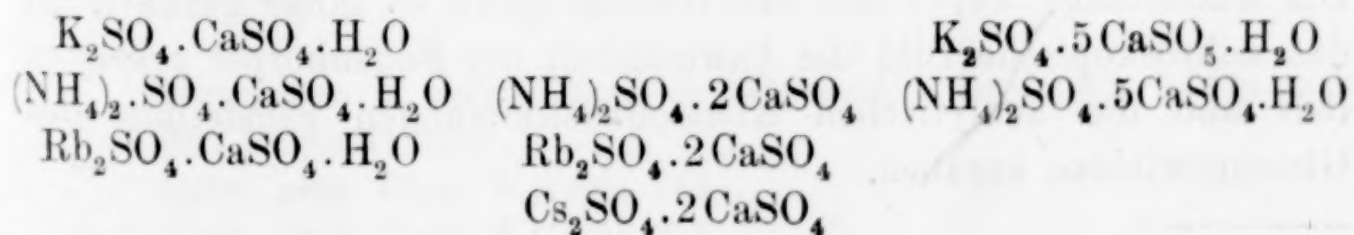
I. Die Existenzgebiete der Calcium-Alkalidoppelsulfate im Temperatur-Konzentrationsdiagramm.

Eingehendere Untersuchungen über Calcium-Alkalidoppelsulfate sind von VAN'T HOFF und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden bei Bearbeitung der Frage über das Auftreten von Gips in den „ozeanischen Salzablagerungen“. Naturgemäß beschränkt sich diese Untersuchung auf die Calciumdoppelsulfate des Natrium und Kalium.

In einer Reihe kleinerer Mitteilungen¹ konnte ich über einige neue Calciumdoppelsulfate des Ammonium, Rubidium und Cäsium berichten, ihre Zusammensetzung festlegen und ihre Darstellungsmethoden kurz angeben. Dabei wurden auch Doppelsulfate des Calcium eines noch nicht bekannten Typus aufgefunden, denen die allgemeine Formel $M_2Ca_2(SO_4)_3$ zukommt, und die besonders durch das Fehlen von Krystallwasser von den übrigen (ausgenommen Glauberit) abweichen.

In vorliegender Arbeit soll versucht werden einen möglichst vollständigen Überblick über die Existenzgebiete aller bekannten Calcium-Alkalidoppelsulfate im Temperatur-Konzentrationsdiagramm zwischen 0—100° zu geben.

Die Verbindungen, die hier betrachtet werden sollen, wären die folgenden:



¹ Ber. 39 (1906), 3326; 40 (1907), 193, 4912; 41 (1908), 187, 1776.

ferner $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, der Glauberit, und ein weiteres aber labiles Doppelsulfat des Natrium und Calcium.

Neben den neuen Bestimmungen sind auch für einige Salze bekannte Literaturangaben zusammengestellt wiedergegeben, um ein vollständiges und abgerundetes Bild zu erzielen.

Ich glaube nunmehr eine geschlossene Darstellung geben zu dürfen, da es kaum wahrscheinlich ist, daß Calciumsulfat mit Alkalisulfaten zwischen $0-100^\circ$ unbekannt gebliebene Doppelsulfate bilde.

Weder bei Thallium noch bei Lithium konnten in Übereinstimmung mit Angaben DITTES¹ Andeutungen der Existenz von Doppelsulfaten gefunden werden.

Überblicken wir die eingangs gegebene Übersicht der bekannten Doppelsulfate, so fällt es auf, daß das Natrium eine gesonderte Stellung in der Reihe der Alkalisulfate einnimmt. Die übrigen geben Verbindungen, die sich von drei Typen ableiten lassen. Welches Doppelsulfat nun das Alkalisulfat von den drei Verbindungstypen bildet, ist in nicht zu verkennender Weise von seinem Atomgewicht abhängig. Ammonium findet seinen Platz in dieser Reihe zwischen Kalium und Rubidium.

Einige Worte noch über die Angaben der Löslichkeiten und über die benutzte graphische Darstellung. Die Löslichkeitsdaten wurden aus den analytisch gefundenen Werten CaO resp. BaSO_4 direkt auf Mole in 1000 g Lösung berechnet und weiter nach dem Vorbild VAN'T HOFFS auf Mole Salz in 1000 Mole H_2O umgerechnet. Beide Zahlen sind stets angegeben worden. Für die graphische Darstellung genügt die zweiachsige Darstellung auf der Fläche, wobei stets auf die Abszisse die Temperaturen, auf die Ordinate die Konzentrationen der Lösungen aufgetragen sind. Die CaSO_4 -Konzentrationen sind senkrecht auf die Bildfläche aufgetragen zu denken, sie sind aber durchweg so klein, daß ein ebenes Diagramm die räumlichen Verhältnisse vollkommen klar wiederzugeben vermag und daher den Vorzug ob seiner außerordentlichen Einfachheit verdient.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen dienten Rührgefäße mit zwei Öffnungen und Spiralrührer nach MEYERHOFFER. Die Mutterlauge wurde mit den Bodenkörpern so lange gerührt, bis das mikroskopische Bild die Anwesenheit der Bodenkörper erkennen liefs und die analytischen Kontrollbestimmungen Einstellung des Gleichgewichtes ergaben.

¹ *Compt. rend.* 84 (1877), 88.

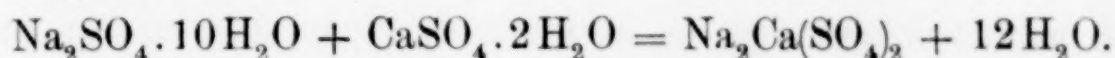
Die einzelnen Proben zu den Bestimmungen wurden mit einer Hahnpipette nach MEYERHOFFER-SAUNDERS entnommen und in dieser gewogen.

Die Löslichkeitsdaten für die einzelnen Alkalisulfate wurden den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER entnommen.

Natrium-Calciumsulfate.

1. Glauberit.

Glauberit bildet sich aus Glaubersalz und Gips nach folgender Gleichung:



Von VAN'T HOFF¹ ist die Temperatur der Glauberitbildung aus den Komponenten im Dilatometer zu 29° bestimmt worden. Die bei 29° an Natrium- und Calciumsulfat gesättigte Lösung ist daher auch ein ausgezeichneter Punkt des Existenzfeldes des Glauberits im Temperatur-Konzentrationsdiagramm.

Über die Löslichkeit von CaSO_4 in gesättigten Na_2SO_4 -Lösungen besitzen wir folgende Angaben:

DROEZE ²	10.5°	auf 100 ccm Lösung	0.2510 g CaSO_4
CAMERON und SEIDELL ³	22°	auf 1000 ccm Lösung	222.58 g Na_2SO_4 , 2.578 g CaSO_4
CAMERON und BROWN ⁴	25°	auf 1000 ccm Lösung	254.6 g Na_2SO_4 , 2.58 g CaSO_4
			spez. Gew. 1.20
BELL u. ROBINSON ⁵	25°	auf 100 g H_2O	27.12 g Na_2SO_4 , 0.2648 g CaSO_4 .

Mangels direkter Bestimmungen läßt sich aus diesen Daten für die Bildungstemperatur des Glauberits eine Konzentration der Lösung, die sich mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Gips und Glauberit im Gleichgewicht befindet, zu:

1000 g Lösung	1.9 Mol. Na_2SO_4	0.014 Mol. CaSO_4
1000 Mole H_2O	47 „ Na_2SO_4	0.35 „ CaSO_4

extrapolieren.

Ein Grenzpunkt Gips-Glauberit wurde bei 60° bestimmt. Die Analyse ergab:

¹ Sitzungsber. d. preufs. Akad. d. Wissensch. Berlin 1905, S. 478—483.

² Ber. 10 (1877), 330.

³ Journ. phys. Chem. 5 (1901), 643.

⁴ Journ. phys. Chem. 9 (1905), 210.

⁵ Journ. phys. Chem. 11 (1907), 409.

1000 g Lösung	1.35 Mol. Na_2SO_4	0.027 Mol. CaSO_4
1000 Mol. H_2O	30.2 „ Na_2SO_4	0.604 „ CaSO_4

Diese beiden Punkte genügen, um einen allgemeinen Überblick über das Existenzgebiet des Glauberits zu geben, die Verbindungslinie der beiden Grenzpunkte bei 29° und 60° und die Kurve der Löslichkeiten des Natriumsulfats, die durch die Sättigung an Gips nur wenig verändert wird, begrenzen jenes im Diagramm.

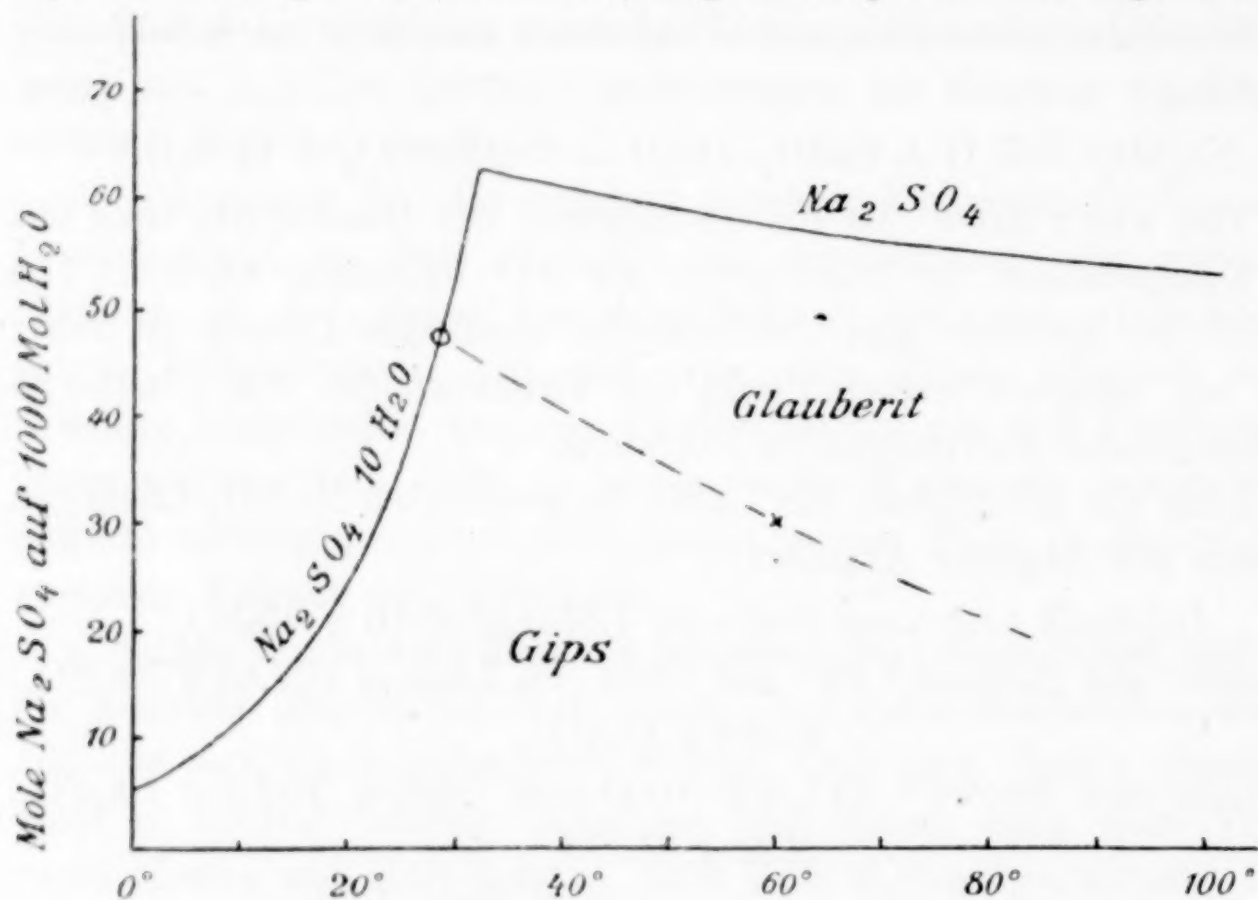


Fig. 1.

Das Auftreten von Glauberit in Steinsalzlagerstätten ist durch die Untersuchungen von VAN'T HOFF vollkommen aufgeklärt. Glauberit ist öfters in Salpeterlagerstätten aufgefunden worden; über die Existenzbedingungen des Glauberits in NaNO_3 -Lösungen liegen noch keine Bestimmungen vor.

2. Das labile Calcium-Natriumsulfat.

Neben Glauberit existiert noch ein labiles Doppelsulfat von Calcium und Natrium, das sich stets da zuerst bildet, wo Glauberit entstehen könnte, und welches namentlich bei nicht zu hohen Temperaturen in seiner Umwandlung zu Glauberit ganz gewaltige Verzögerungen erleiden kann. Dieses Doppelsulfat hat FRITZSCHE¹

¹ Zeitschr. prakt. Chem. 72 (1857), 291—297.

als erster beschrieben. Dargestellt hat er es in fast gesättigten Na_2SO_4 -Lösungen beim kurzen Erwärmen mit Gips auf 80° . Es krystallisiert in dünnen Nadeln.

Die Analysen, die FRITZSCHE von diesem Salze angibt, sind, wie ich an anderer Stelle noch ausführlicher dartun werde, mit einem Salz ausgeführt, das er aus H_2SO_4 -haltigen Lösungen erhalten hatte. In der zweiten Mitteilung über saure Sulfate¹ habe ich ein nadelförmiges saures Calcium-Natriumsulfat beschrieben, das sich schon in wenig H_2SO_4 -haltigen Na_2SO_4 -Lösungen außerordentlich leicht bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Bei der weiteren Verfolgung seiner Existenzgebiete erwies es sich nun noch bei 60° als stabil, eine Tatsache, die mit den Angaben FRITZSCHES, daß sich in H_2SO_4 -haltigen Lösungen bei 80° nur neutrale Calcium-Natriumsulfate bilden, nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen ist.

Bei der Wiederholung der Versuche von FRITZSCHE ergab es sich nun, daß das nach seiner Vorschrift in sauren Lösungen dargestellte nadelförmige Calcium-Natriumsulfat identisch mit meinem stabilen sauren Calcium-Natriumsulfat ist. FRITZSCHE hat also sowohl das labile und neutrale Calcium-Natriumsulfat wie auch das stabile saure in Händen gehabt, beide aber wegen ihrer Ähnlichkeit unter dem Mikroskope, und da er den kleinen H_2SO_4 -Gehalt des zweiten übersehen hatte, für identisch gehalten. Seine Analysen sind zweifellos an dem sauren Sulfat ausgeführt worden, die Formel, die er dem neutralen Salz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuschreibt, ist daher in keiner Weise bewiesen.

VAN'T HOFF² hat dann den labilen Charakter des neutralen Calcium-Natriumsulfats in bezug auf Glauberit festgestellt. Der Umwandlungspunkt Gips — labiles Calcium-Natriumsulfat in gesättigter $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ -Lösung — liegt bei 30.2° , während der analoge Umwandlungspunkt Gips-Glauberit schon bei 29° liegt. VAN'T HOFF faßt dieses Salz als einen Natriumsyngenit auf, da er sowohl wie dann auch BELL und TABER³ die Formel von FRITZSCHE fälschlich zu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ gelesen haben.

In einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit beschäftigten sich CAMERON, BELL und ROBINSON⁴ mit einem nadelförmigen Calcium-Natriumsulfat, das sie bei 25° in NaCl -haltigen Natriumsulfatlösungen

¹ *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 419—422.

² Sitzungsber. der pr. Akad. d. Wissensch. 1905, S. 479.

³ *Journ. phys. Chem.* **10** (1906), 122; *Ber.* **39** (1906), 3328.

⁴ *Journ. phys. Chem.* **11** (1907), 409—413.

erhielten und dem sie auf Grund indirekter Analysen die Formel: $2\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ erteilten. Aus ihrer ganzen Arbeit geht hervor, daß "The acicular crystals are stable under these conditions" und daß "the acicular crystals are not sodium syngenit", womit das Salz von FRITZSCHE gemeint ist.

Gegen den stabilen Charakter ihres Salzes und demgemäß das Glauberit labil ist, ist einzuwenden, daß VAN'T HOFF nachgewiesen hat, daß Glauberit in NaCl-haltigen Na_2SO_4 -Lösungen bei 25° stabil ist, und daß sein Umwandlungspunkt in einer an NaCl und Na_2SO_4 gesättigten Lösung bei etwa 16° liegt.¹

Als einen Beweis aber für den gegenüber Glauberit metastabilen Charakter des Doppelsulfats von CAMERON, BELL und ROBINSON darf die Tatsache angesehen werden, daß die Grenz-lösung Gips-Glauberit bei Sättigung an NaCl nach VAN'T HOFF² bei 25°

auf 1000 Mol. H_2O 3.0 Mol. Na_2SO_4 54 Mol. NaCl

hat, während der analoge Grenzpunkt für das Salz von CAMERON, BELL und ROBINSON:

1000 Mol. H_2O 6.9 Mol. Na_2SO_4 50.9 Mol. NaCl,

also eine wesentlich höhere Na_2SO_4 -Konzentration besitzt.

Schon eingangs habe ich hervorgehoben, daß das labile Natrium-Calciumsulfat stets da zuerst entsteht, wo die Bildung von Glauberit zu erwarten wäre, und daß die Umwandlung in den stabilen Glauberit außerordentliche Verzögerungen erleiden kann. So konnte bei einem 6 Wochen hindurch verfolgten Versuch bei 40° in einer fast gesättigten Natriumsulfatlösung mikroskopisch nicht die Spur einer Glauberitbildung beobachtet werden, obwohl gerade Glauberit zwischen den Nadeln des labilen Salzes außerordentlich leicht zu erkennen ist. Auch in NaCl- oder auch Na_2HPO_4 -haltigen Na_2SO_4 -Laugen liefs sich lange das labile Salz unverändert erhalten, aber stets wandelt es sich mehr oder weniger rasch, je nach Temperatur und Konzentration der Lösung, in Glauberit um, wenn etwas von diesem Salze in die metastabile Lösung gebracht wird; je größer die Menge, mit der geimpft wird, desto rascher auch die Umwandlung. Wie die Dilatometerversuche von CAMERON, BELL und ROBINSON zu deuten sind, darüber möchte ich keine gewagten Be-

¹ Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1905, S. 482.

² Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, S. 1003.

hauptungen aufstellen, nach dem Vorhergesagten scheint mir aber, daß sie nicht beweiskräftig sind um die Frage zu entscheiden, ob Glauberit labil, das „labile Doppelsulfat“ aber stabil in den NaCl-haltigen Na_2SO_4 -Lösungen ist.

Nun aber noch ein und vielleicht der wichtigste Punkt, welche ist die Zusammensetzung des labilen Salzes?

Eigentlich besitzen wir nur die indirekten Bestimmungen, die zur Formel $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ führen, da FRITZSCHES Analysen am sauren Calcium-Natriumsulfat ausgeführt sind.

Die indirekten Bestimmungsmethoden sind unzuverlässig, besonders wenn es gilt den Wassergehalt eines Salzes zu bestimmen. Das labile Natrium-Calciumsulfat bildet feine lange Nadeln, die große Mengen der notwendigerweise hochkonzentrierten Mutterlauge festhalten, so daß in diesem Falle auch durch die verhältnismäßig große Extrapolation die Methode noch unsicherer wird.¹

Wir entschlossen uns daher eine direkte Bestimmungsmethode anzuwenden in derselben Ausführungsform, die uns bei Ammonium-syngenit² einwandfreie Ergebnisse geliefert hatte.

Das Salz wird an der Saugpumpe möglichst von der Mutterlauge befreit und in der hydraulischen Presse (wenn nötig in vorgewärmter Matrize) von der Mutterlauge fast vollständig getrennt.

Der Lösung, in der das Calcium-Natriumsulfat dargestellt werden sollte, wurde ein kleiner Zusatz von NCl gegeben, um aus dem Cl-Gehalt des abgepressten Salzes die Menge der darin noch verbliebenen Mutterlauge auch auf diesem Wege zu bestimmen.

Die Analyse ergab:

29.9 % CaSO_4 ,
62.4 % Na_2SO_4 ,
7.2 % H_2O (bis 170°),
0.08 % NaCl,

während die Mutterlauge

6.3 % NaCl und 27.4 % Na_2SO_4 enthielt.

Ziehen wir nun die dem NaCl entsprechende Menge Na_2SO_4 für die noch im Salze enthaltene Mutterlauge ab, oder 0.35 %, so ergibt sich das Verhältnis in Molen:

0.4 H_2O

0.219 CaSO_4

0.436 Na_2SO_4 .

¹ Das Salz-Mutterlaugengemisch der Amerikaner enthielt noch 65 % H_2O !

² Ber. 41 (1908), 188.

Für das Wasser ist kein Abzug gemacht worden, da, wie folgende Zahlen ergeben, die kleine Menge Mutterlaugenwasser beim Pressen in der angewärmten Matrize und beim Verreiben des Salzkuchens verdunstet war:

	bei	50°	60°	80°	110°	bis 170°	zusammen:
Gewichtsverlust:		0.0006	0.0017	0.0028	0.0429	0.0960	0.1440 g

Zwei andere Präparate, die in NaCl-reicheren Mutterlaugen¹ mit:

12.5 resp. 23.95% NaCl

13.3 „ 6.41% Na₂SO₄

dargestellt wurden, ergaben ein Molverhältnis von:

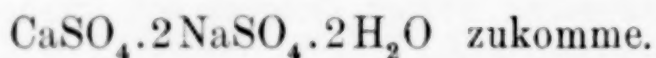
0.436 Na ₂ SO ₄	0.215 CaSO ₄	0.455 H ₂ O	} gesamt H ₂ O, direkt bestimmt.
0.434 Na ₂ SO ₄	0.220 CaSO ₄	0.460 H ₂ O	

Diese drei Versuche wurden bei 40° durchgeführt, da bei 25° in der ersten Lösung das labile Salz kaum existenzfähig sein dürfte und es sich in allen drei Lösungen viel zu langsam bildete. Die Versuche standen bei 40° 2—3 Wochen.

Daraus, daß CAMERON, BELL und ROBINSON bei 25° das Salz darstellten, wir aber bei 40°, kann nicht der Einwand erhoben werden, unsere Versuche wären mit ihren nicht vergleichbar. Bei sonst gleichen Bedingungen erhielten sie bei der niederen Temperatur nach ihrer Analyse ein wasserfreies, wir dagegen bei der höheren Temperatur ein wasserhaltiges Salz!

Nebenbei sei noch erwähnt, daß es uns niemals gelang, ein wasserfreies, nadellörmiges Calcium-Natriumsulfat zu erhalten, alle enthielten etwa 8% Wasser.

Es scheint nunmehr kaum zweifelhaft, daß dem labilen Calcium-Natriumsulfat die Formel:



Die von FRITZSCHE, VAN'T HOFF, CAMERON und von mir untersuchten Salze dürften identisch sein.

CAMERON, BELL und ROBINSON haben jedenfalls die Fehler begangen, daß sie das Salz zur Analyse zu kurz in der Mutterlauge ließen (l. c. S. 412) bei 25°, nur 10 Tage, daß sie in den Dilatometern mit dem nadelförmigen Salz, nicht mit kleinen Mengen Glauberit geimpft haben, und daß sie überhaupt nicht die Beständig-

¹ Sie entsprechen sehr nahe den Mutterlaugen I und II von CAMERON-BELL-ROBINSON, l. c., S. 412.

keit des Glauberits in den Grenzlösungen gegenüber dem labilen Salz untersucht haben.

Ihre Grenzpunktsbestimmungen behalten als metastabile Grenzpunkte Gips-labiles Salz ihren vollen Wert dennoch bei.

Kalium-Calciumsulfate.

Von Kalium-Calciumsulfaten fallen zwei in den Rahmen unserer Betrachtungen, der Syngenit $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ und das Kalium-Pentacalciumsulfat $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$.

Über die Existenzgebiete dieser beiden Doppelsulfate geben uns die Untersuchungen VAN'T HOFFS und seiner Mitarbeiter¹ eine fast lückenlose Einsicht. Folgende sind die wichtigsten Bestimmungen, die auch zur Zeichnung nebenstehender Fig. 2 benutzt worden sind:

Grenzpunkte Anhydrit-Pentacalciumsalz

83°	1000 Mol. H ₂ O	1.3 K ₂ SO ₄	1000 g Lös.	0.07 Mol. K ₂ SO ₄
60°	1000 „ H ₂ O	2.4 K ₂ SO ₄	1000 g „	0.13 „ K ₂ SO ₄
40°	1000 „ H ₂ O	3.8 K ₂ SO ₄	1000 g „	0.203 „ K ₂ SO ₄

Grenzpunkte Syngenit-Pentacalciumsalz

83°	1000 Mol. H ₂ O	9.9 K ₂ SO ₄	1000 g Lös.	0.50 Mol. K ₂ SO ₄
60°	1000 „ H ₂ O	6.8 K ₂ SO ₄	1000 g „	0.35 „ K ₂ SO ₄
40°	1000 „ H ₂ O	4.4 K ₂ SO ₄	1000 g „	0.23 „ K ₂ SO ₄

Die Bildungstemperatur des Pentacalciumsalzes ist von VAN'T HOFF zu 31.5° bestimmt worden, und die Konzentration der Lösung mit den drei Kalksalzen zu:

1000 Mol. H₂O 3.7 K₂SO₄ 1000 g Lösung 0.20 Mol. K₂SO₄.

Bei niederen Temperaturen sind Grenzpunkte Gips-Syngenit die stabilen. Für 25° liegen mehrere Bestimmungen vor. Von VAN'T HOFF und WILSON:² 1000 Mol. H₂O 3.26 K₂SO₄ 0.25 CaSO₄, $d_4^{25} = 1.0264$. Eine zweite Bestimmung von CAMERON und BREAZEALE³ läßt sich aus ihren Zahlen für die Löslichkeit von Gips in K₂SO₄-Lösungen extrapolieren zu: 32.00 g K₂SO₄ 1.585 g CaSO₄ im Liter; eine direkte Bestimmung ergab: 32.47 g K₂SO₄ 1.582 g CaSO₄ im Liter; mit den mitgeteilten spezifischen Gewichten für gipshaltige K₂SO₄-Lösungen läßt sich berechnen (spez. Gew. interpoliert zu 1.0255):

1000 Mol. H₂O 3.22 resp. 3.27 Mol. K₂SO₄ 0.204 Mol. CaSO₄.

¹ Sitzungsber. der pr. Akad. der Wissensch. 1905, S. 305—310.

² Sitzungsber. der pr. Akad. der Wissensch. 1900, S. 1142.

³ Journ. phys. Chem. 8 (1904), 335.

Bestimmungen, die wir ausgeführt haben, ergaben:

0.1852 Mol. SO_4 in 1000 g Lösung von niederer K_2SO_4 -Konzentration ausgehend; 0.1850 und 0.1858 Mol. SO_4 in 1000 g Lösung von höherer K_2SO_4 -Konzentration ausgehend.

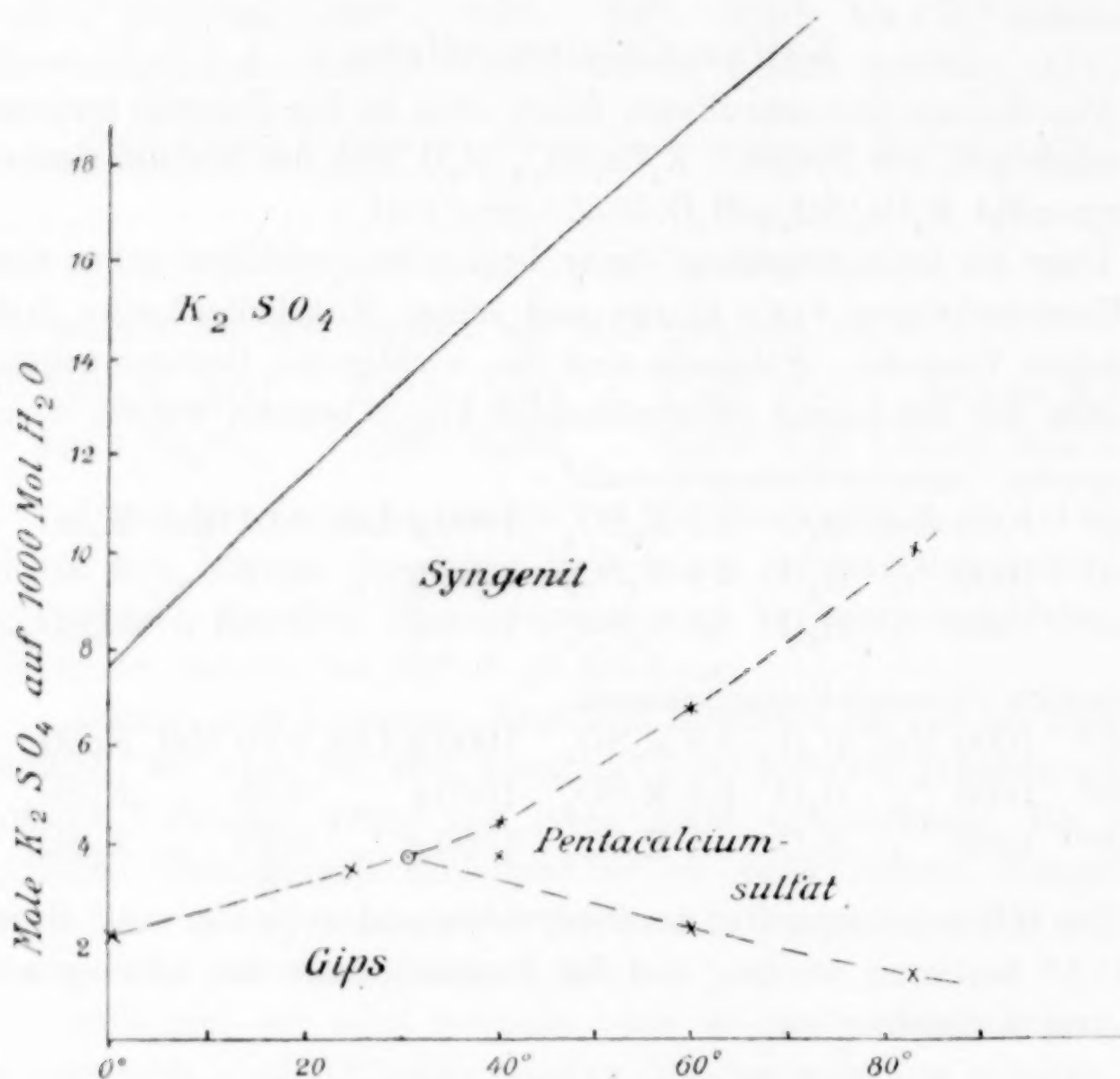


Fig. 2.

Die Ca-Bestimmungen ergaben im Mittel 0.012 Mol. in 1000 g Lösung. Daraus berechnet sich:

1000 g Lösung	0.173 Mol. K_2SO_4	0.012 Mol. CaSO_4
1000 Mol. H_2O	3.22 „ K_2SO_4	0.223 „ CaSO_4

in recht guter Übereinstimmung mit dem Werte von VAN'T HOFF und denen von CAMERON und BREAZEALE.

Diese Zahlen wurden weiter ergänzt durch die Bestimmung eines Grenzpunktes Syngenit-Gips bei 0°. Die Analyse ergab:

1000 g Lösung	0.119 Mol. K_2SO_4	0.0064 Mol. CaSO_4
1000 Mol. H_2O	2.1 „ K_2SO_4	0.113 „ CaSO_4

In nebenstehendem Diagramm sind die mitgeteilten Zahlen eingetragen, und man kann sofort aus diesen das Wesentlichste über die Existenzgebiete der beiden Doppelsulfate ersehen. Von 31.8° beginnend nimmt mit steigender Temperatur das Pentacalciumsalz ein immer größer werdendes Konzentrationsintervall ein, und es ist zu erwarten, daß bei genügend hoher Temperatur in einer gesättigten K_2SO_4 -Lösung Syngenit in Pentacalciumsalz übergehen wird, und daß dieses dann bei noch höherer Temperatur das einzig stabile Doppelsulfat wird. Aber auch dieses wird schließlich unter Wasserabgabe zu Anhydrit zerfallen müssen.

Unterhalb 31.8° ist nur Syngenit existenzfähig. Ein Umwandlungspunkt gemäß der Gleichung:



ist nur unterhalb des kryohydratischen Punktes zu erwarten, und ist experimentell also nicht mehr realisierbar.

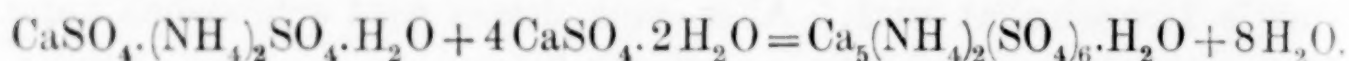
Versuche zur Darstellung eines Kaliumdicalciumsulfats, die bei Temperaturen zwischen 140 — 170° bei verschiedenen K_2SO_4 -Konzentrationen ausgeführt worden sind, ergaben vorläufig ein negatives Resultat. Bodenkörper waren je nach Temperatur und Konzentration, Syngenit, Pentacalciumsalz oder Anhydrit.

Privatim hat mir Herr H. MÜLLER (Göttingen) mitgeteilt, daß es ihm unter Leitung von Prof. MÜGGE gelungen sei, aus dem Schmelzflusse sowohl das Kaliumdicalciumsulfat wie auch das Rubidiumdicalciumsalz zu erhalten.

Ammonium-Calciumsulfate.

Besonderes Interesse beansprucht das Ammoniumsulfat, welches alle drei möglichen Doppelsulfate mit Calcium zu bilden vermag, und daher den komplexesten aber auch typischsten Fall für die gegenseitige Lage der einzelnen Existenzgebiete im Temperaturkonzentrationsdiagramm liefert. Die Lage der Existenzgebiete wird einerseits bestimmt durch das Verhältnis von Alkali- zu Calciumsulfatmolekülen im Doppelsulfat, andererseits aber durch die Anzahl der im Doppelsalz enthaltenen Wassermoleküle. Und so können wir sofort den einzelnen Kalksalzen durch Überlegung ihre Existenzfelder zuweisen. Als oberste Grenze für die $(NH_4)_2SO_4$ -Konzentration ist die Kurve für gesättigte Ammoniumsulfatlösungen anzunehmen, die durch die Sättigung an Gips nicht bedeutend verschoben wird. Bei niederen Temperaturen ist in relativ konzen-

trierten Lösungen der Syngenit beständig, das Doppelsalz, das auf ein CaSO_4 den relativ höchsten Wassergehalt aufweist. Wie die ausgeführten Bestimmungen ergaben, ist Syngenit auch unter 0° wohl beständig. Bei sinkender $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konzentration wird bei diesen Temperaturen nach dem Syngenit sofort das Gipsfeld zu erwarten sein. Steigt die Temperatur, so schiebt sich zwischen Syngenit und Gips das Pentacalciumsalz, das aus beiden unter Wasserabspaltung entsteht:



Bei noch höherer Temperatur ist das wasserfreie Doppelsalz, das Dicalciumsalz, zu erwarten, das seiner Zusammensetzung zufolge zuerst zwischen Syngenit und Pentacalciumsalz auftreten wird, um aber bei genügend hohen Temperaturen das einzig beständige Doppelsulfat zu werden. Dieses empirisch entworfene Diagramm diente zum rationellen Ansatz der auszuführenden Grenzpunktbestimmungen.

Bestimmt waren schon früher zwei Grenzen Syngenit-Gips; die Zahlen sind folgende:

25° ¹	1000 g Lösung	2.66 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.030 Mol. CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	74.4 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.84 „ CaSO_4
50° ²	1000 g Lösung	2.63 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.033 „ CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	74.0 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.93 „ CaSO_4

Beide Grenzpunkte sind insofern metastabil, da die später ausgeführten Bestimmungen ergaben, daß bei 25° das Pentacalciumsalz schon beständig ist. Sie teilen sich daher in zwei Grenzlösungen Gips-Pentacalciumsalz und Pentacalciumsalz-Syngenit. Unterhalb 20° ist Pentacalciumsalz nicht mehr beständig, und die Grenzlösungen Syngenit-Gips daher stabil.

Eine Bestimmung der Grenzlösung Gips-Syngenit bei 0° in einem kleinen Eisthermostaten ergab:

0°	1000 g Lösung	2.28 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	58.7 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$

Grenzpunkte Gips-Pentacalciumsalz wurden bestimmt bei:

25°	1000 g Lösung	2.62 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.016 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	72.2 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.44 CaSO_4

¹ Ber. 39 (1906), 3327.

² BELL und TABER, *Journ. phys. Chem.* 10 (1906), 119—122.

83°	1000 g Lösung	1.57 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.02 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	35.7 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.45 CaSO_4

Die Grenzpunktsbestimmungen Syngenit-Pentacalciumsalz ergaben:

25°	1000 g Lösung	2.63 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.017 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	72.7 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.47 CaSO_4
60°	1000 g Lösung	2.71 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.04 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	76.1 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.12 CaSO_4

Versuche haben nun weiter ergeben, dafs bei 83° das Dicalciumsalz schon beständig ist, und nach dem Grenzpunkte Gips-

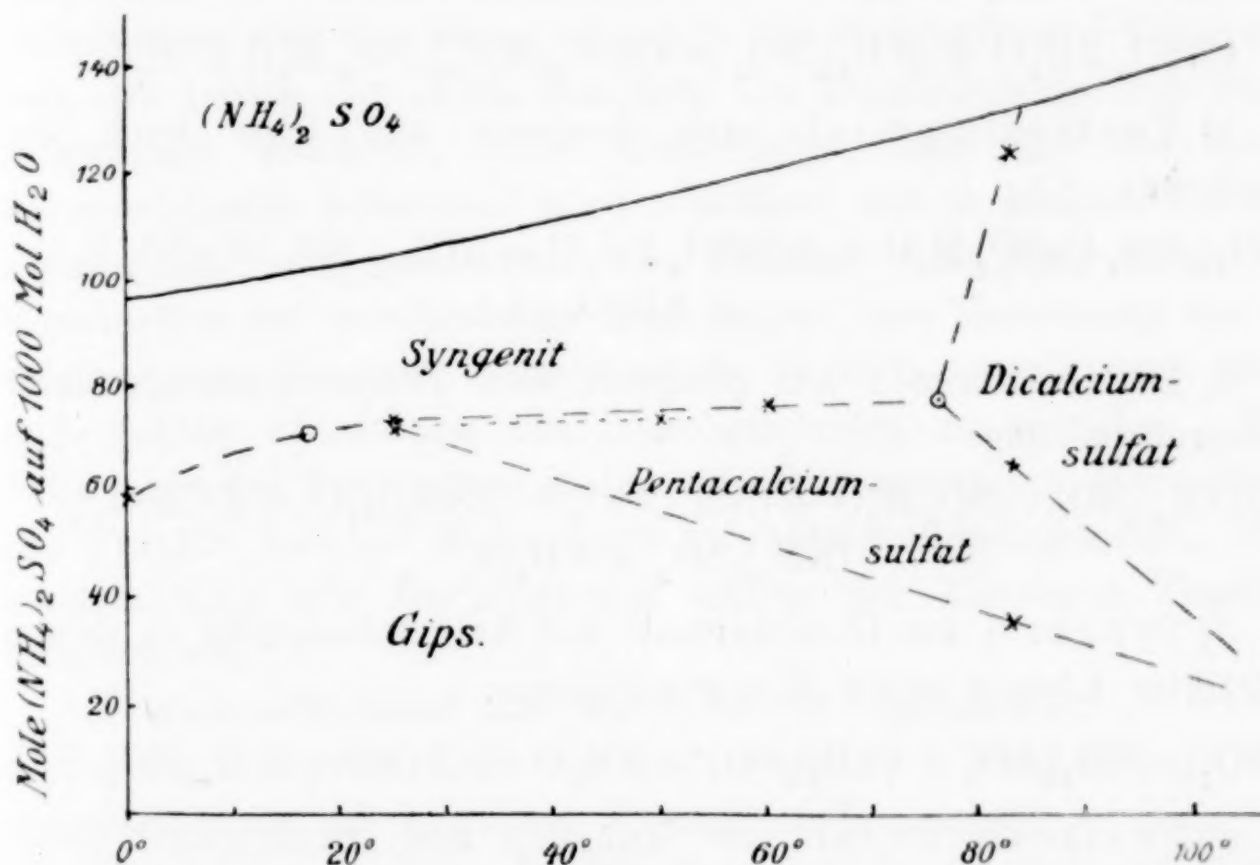


Fig. 3.

Pentacalciumsalz bei steigender Ammoniumsulfatkonzentration ein Grenzpunkt Pentacalciumsalz-Dicalciumsalz folgt. Die ausgeführte Bestimmung ergab:

83°	1000 g Lösung	2.45 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.029 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	65.3 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.53 CaSO_4

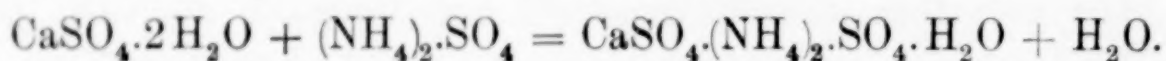
Der darauf folgende Grenzpunkt Dicalciumsalz-Syngenit hat eine Konzentration von:

83°	1000 g Lösung	3.63 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.019 CaSO_4
	1000 Mol. H_2O	125.8 „ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.66 CaSO_4

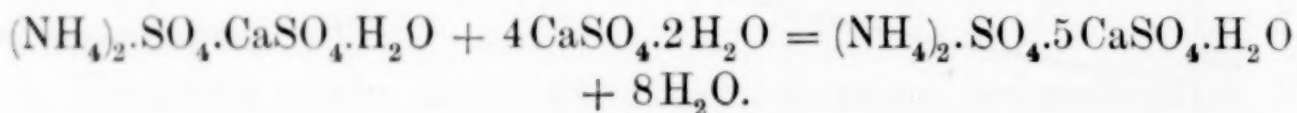
die schon nahe der Konzentration einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung ist (wir können diese durch graphische Interpolation zu etwa 1000 Mol. H_2O 131 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ annehmen), so daß das völlige Verschwinden des Syngenits aus dem Diagramm bei einer wenig höheren Temperatur zu erwarten ist.

Zur weiteren genaueren Umgrenzung der Existenzfelder der Ammonium-Calciumsulfate bedürfen wir noch der Bestimmung der oberen und unteren Bildungstemperaturen für die einzelnen Doppelsulfate. Wie es wohl am einfachsten aus der graphischen Darstellung hervorgeht, wären die folgenden Umwandlungspunkte möglich:

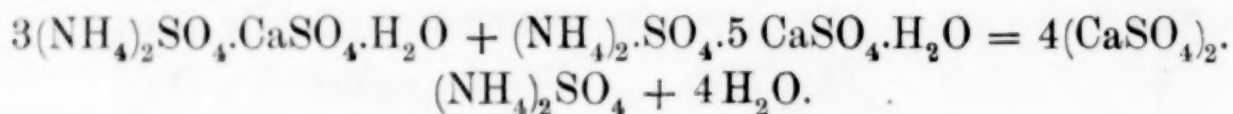
a) Syngenit entsteht in einer gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung unter Wasserabspaltung nach Gleichung:



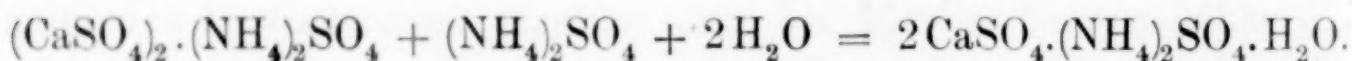
b) Pentacalciumsalz aus Syngenit und Gips nach der Gleichung:



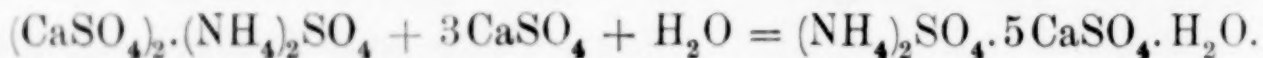
c) Dicalciumsalz aus Syngenit und Pentacalciumsalz unter Wasserabspaltung:



d) Syngenit aus Dicalciumsalz und Ammoniumsulfat in dessen gesättigter Lösung unter Wasseraufnahme:



e) Pentacalciumsalz aus Anhydrit und Dicalciumsalz unter Wasseraufnahme:



Von diesen fünf Punkten ist a) kaum realisierbar, da er höchstwahrscheinlich unterhalb des kryohydratischen Punktes liegt, wie dies aus dem Vergleich der Löslichkeit von Ammonsulfat bei 0° und der Konzentration des Grenzpunktes Syngenit-Gips bei derselben Temperatur unter Mitberücksichtigung des allgemeinen Verlaufes der beiden Löslichkeitskurven hervorgeht. Von den übrigen vier sind b) und c) wegen ihrer Lage bequem mit dem BREMER-FROWEINSchen Differentialtensimeter bestimmbar.

Zur tensimetrischen Bestimmung der unteren Bildungstemperatur des Pentacalciumsalzes b) wurde in die eine Kugel des Dif-

ferentialtensimeters¹ ein Gemisch von Syngenit und Pentacalciumsalz, in die andere ein Gemisch von Pentacalciumsalz und Gips gefüllt und beide mit einigen Tropfen einer Mutterlauge befeuchtet, deren Konzentration sich aus den früher mitgeteilten Grenzkonzentrationen mit genügender Schärfe ermittelt werden konnte. Mit fallender Temperatur nimmt die Differenz der Tensionen ab, um durch Null hindurch auch negative Werte annehmen zu können (metastabile Lösungen). Die Tensionsdifferenz 0 mm wurde bei 17° erreicht, und ist dies die gesuchte Bildungstemperatur des Ammonium-Pentacalciumsulfats.

Ganz analog wurde zur Bestimmung der unteren Bildungstemperatur des Dicalciumsalzes c) verfahren; die eine Kugel des Tensimeters war mit einem Gemisch von Syngenit und Dicalciumsalz, die zweite mit einem Gemisch von Dicalciumsalz und Pentacalciumsalz beschickt. Die Mutterlauge, mit der die beiden Salzmischungen befeuchtet werden sollten, war in kleinen Paraffinzylinderchen² eingeschlossen, um während des Auspumpens des Tensimeters bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung des Dicalciumsalzes, die sehr rasch verläuft, zu vermeiden und so rasche und sichere Einstellung des Gleichgewichtes zu erreichen. Beim Einbringen des Tensimeters in das auf 80° vorgewärmte Bad schmolz das Paraffin und die Mutterlauge gelangte zum Salzgemisch. Nach einigem Hin- und Herschwanken stellte sich konstante Tensionsdifferenz ein.

Tensionsdifferenz 0 mm wurde bei 76° beobachtet.

Auch in diesem Falle konnte bei niederen Temperaturen Tensionsdifferenzen mit negativen Vorzeichen beobachtet werden.

Die beiden anderen Punkte d) und e) lassen sich nicht mehr im gewöhnlichen Tensimeter bestimmen, ihre Lage läßt sich aber mit genügender Annäherung aus unseren Löslichkeitsbestimmungen ableiten. So dürfte Syngenit in einer gesättigten Ammonsulfatlösung bei 85—90° aus dem Diagramm verschwinden, während Pentacalciumsalz bei etwa 105—110° in Anhydrit und Dicalciumsalz zerfallen wird, und so ebenfalls aus dem Diagramm wegfällt.

Zur Darstellung der hier bearbeiteten Calcium-Ammoniumdoppelsulfate ergeben unsere Untersuchungen die rationellen Vorschriften.

¹ Sperrflüssigkeit war Paraffinöl.

² Ein kleines Loch im oberen Ende liefs Luft und Wasserdampf während des Auspumpens an der Quecksilberluftpumpe entweichen.

Wie Syngenit und das Dicalciumsalz darzustellen ist, bedarf keiner näheren Erläuterung. Zur Darstellung des Pentacalciumsalzes wird man gut tun, im Gegensatz zur ursprünglichen Angabe, eine niedrigere Temperatur, etwa $60-80^{\circ}$, zu wählen. Die Konzentration der Mutterlauge ergibt sich aus dem Diagramm. Es sei noch erwähnt, daß bei der Darstellung des Pentacalciumsalzes, namentlich bei höheren Temperaturen, es häufig vorkommt, daß sich zunächst das Dicalciumsalz bildet, das dann allmählich in das Pentacalciumsalz übergeht.

Will man möglichst rasch das gewünschte Salz darstellen, so wird man hohe Temperaturen, und bei Syngenit und Dicalciumsalz auch möglichst hoch konzentrierte Lösungen wählen, dagegen empfiehlt es sich zur Darstellung wohlausgebildeter möglichst großer Krystalle eine niedrigere Temperatur und kleine Konzentration der Mutterlauge zu wählen, beide Faktoren wirken verlangsamen auf die Bildungsgeschwindigkeit ein, auch ist es zweckmäßig den Gips namentlich anfangs in recht kleinen Portionen und nach jeweils vollendeter Umwandlung der Lösung zuzusetzen; die schon gebildeten Krystalle wirken als Keime und wachsen weiter.

Diese allgemeinen Gesichtspunkte sind für die Darstellung aller analoger Verbindungen, seien dies nun Doppel- oder auch Tripelsulfate des Calcium gültig.

Im speziellen haben wir bei den Syngeniten, die sich alle schon bei gewöhnlicher Temperatur recht gut darstellen lassen, in Bechergläsern die Mutterlauge mit Gips versetzt und unter einer Glasglocke stehen lassen, bis jener vollkommen umgewandelt war. Die anderen Salze, die zu ihrer Bildung einer mehr oder weniger hohen Erhitzung bedürfen, wurden in Rundkolben dargestellt, die mit Steigrohren versehen waren. Impfen ist für die Bildung der Salze außerordentlich förderlich, oft absolut notwendig. Es genügt meist auch eine kleine Menge des analogen Doppelsulfats eines anderen Alkalimetalles der Kaligruppe. Je größer die Menge, mit der man impfen kann, ist, desto rascher und glatter erfolgt die erste Umwandlung des Gipses in das Doppelsulfat. Über das Auswaschen und Trocknen der Salze ist früher jeweils berichtet worden, und haben sich die dort gemachten Angaben als zweckentsprechend erwiesen.

Rubidium-Calciumsulfate.

Analog wie beim Ammonium sind die Verhältnisse beim Rubidium, von dem sich der Syngenit und das Dicalciumsalz, zwischen 0 und

100° als beständig erwiesen, während wir das von DITTE¹ beschriebene $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nicht beobachten konnten.

Zur Bestimmung des Temperatur-Konzentrationsdiagramms, das nebenstehend gezeichnet ist, wurden die folgenden Grenzpunktsbestimmungen ausgeführt:

Grenzpunkte:		Dicalciumsalz-Gips:	
25°	1000 g Lösung	0.83 Mol.	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	18.79 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
50°	1000 g Lösung	0.61 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	13.1 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
Grenzpunkte:		Syngenit-Dicalciumsalz:	
25°	1000 g Lösung	1.03 Mol.	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 0.02\text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	25.52 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + 0.50\text{CaSO}_4$
40°	1000 g Lösung	1.38 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	39.5 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$

Ein Grenzpunkt Syngenit-Gips wurde in einem kleinen Eis-thermostaten bei 0° bestimmt.

Die Analyse ergab:

1000 g Lösung	0.75 Mol.	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
1000 Mol. H_2O	16.9 „	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$

Besonders wurde noch darauf geachtet, ob nicht ein Pentacalciumsalz des Rubidiums existiere.

Sowohl die Grenzlösung Gips-Syngenit bei 0° als ein besonders angesetztter Versuch bei Zimmertemperatur (15—20°) mit Syngenit und Gips als Bodenkörper wurden mit den Pentacalciumsalzen des Kaliums und Ammoniums wiederholt geimpft und einige Wochen hindurch zeitweise die Bildung des Pentacalciumsalzes mikroskopisch zu erkennen gesucht. Alle Mühe war aber vergeblich, so daß es sehr wahrscheinlich ist, daß ein solches nicht existiert.

Über die Darstellung von Rubidiumsingenit und Dicalciumsalz ist Neues nicht zu berichten.

Die Löslichkeit von Gips in gesättigten Lösungen von Rb_2SO_4 ist nicht bestimmt. In das Diagramm ist daher die Löslichkeitskurve des reinen Rb_2SO_4 aufgenommen worden.

Von den möglichen Bildungstemperaturen der Rubidium-Calcalciumsulfate ist tensimetrisch analog wie beim Ammonium die folgende bestimmt worden:

¹ DITTE, *Compt. rend.* 86, 85.

Obere Bildungstemperatur des Syngenits aus Dicalciumsalz und Rb_2SO_4 in einer gesättigten Rb_2SO_4 -Lösung. Gleichheit des Dampfdruckes wurde bei 42° beobachtet, ein Punkt, der recht gut mit dem übereinstimmt, den man aus dem Verlauf der Grenzlinien extrapolieren kann.

Der zweite Punkt ist die untere Bildungstemperatur des Dicalciumsalzes aus Syngenit und Gips.

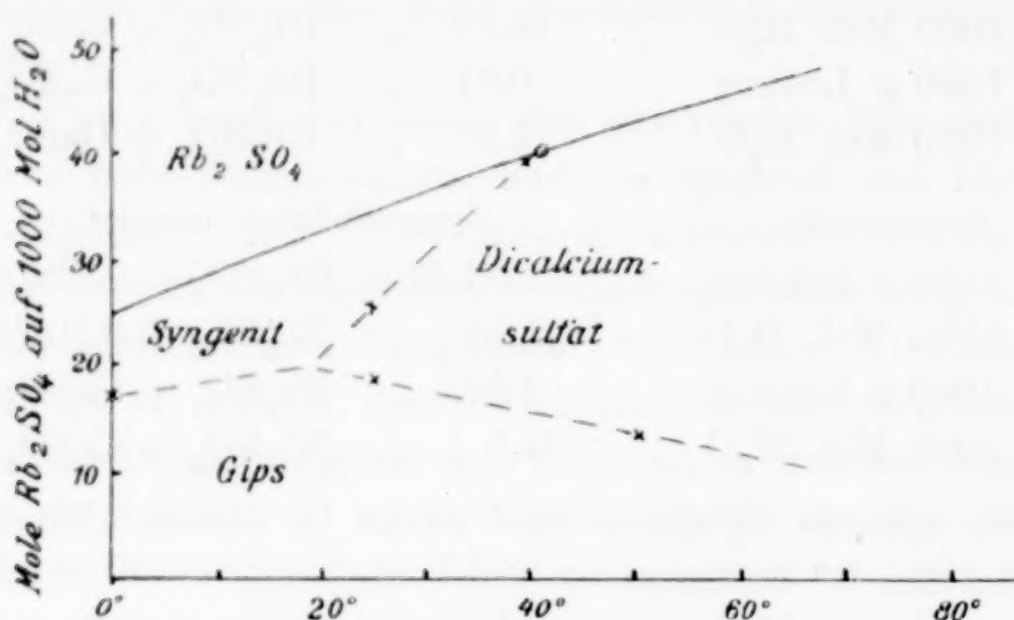


Fig. 4.

Der dritte noch mögliche Umwandlungspunkt, die untere Bildungstemperatur des Syngenits, wo dieses aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Rb_2SO_4 in gesättigter Lösung entsteht, liegt ziemlich weit unter 0° , wie dies aus den Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht und ist experimentell schwer erreichbar.

Cäsium-Calciumsulfate.

Cäsiumsulfat gibt mit Calciumsulfat in dem untersuchten Temperaturgebiet von $0-100^\circ$ ein einziges Doppelsulfat, das Cäsium-Dicalciumsulfat. Über dessen Darstellung und Zusammensetzung ist schon berichtet worden.¹

Besonders einfach ist in diesem Falle das Existenzfeld, da das Doppelsulfat im ganzen Temperaturintervall keinen Umwandlungspunkt besitzt.

Die Bestimmungen der Grenzlösungen Dicalciumsulfat-Gips ergaben für:

25°	1000 g Lösung	0.667 Mol. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	14.0 „ $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
60°	1000 g Lösung	0.607 „ $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$
	1000 Mol. H_2O	12.4 „ $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$

¹ Ber. 41 (1908), 1776—1777.

Zeichnen wir in das Diagramm noch die Löslichkeitskurve des Cäsiumsulfats ein, so wird von dieser und von der Verbindungslinie der obigen Grenzpunkte das Existenzgebiet des Cäsium-Dicalciumsulfats eingeschlossen.

Die Löslichkeit von CaSO_4 in Cs_2SO_4 -Lösungen ist nicht bestimmt worden, sie ist sehr klein.

Nach einem Pentacalciumsalze wurde bei Cäsium nicht gesucht, da ein solches schon bei Rubidium nicht mehr existenzfähig ist. Dagegen wurden besondere Versuche bei niederen Temperaturen bis -10° und Sättigung an Cs_2SO_4 angesetzt um den Syngenit zu finden, aber ohne Erfolg.

Die in der Einleitung hervorgehobene Tatsache, daß die Sulfate der Alkalimetalle der Kaliumklasse¹ in gesetzmäßiger Weise je nach ihrem Atomgewichte eines oder mehrere der möglichen drei Doppelsalztypen mit Calciumsulfat zu bilden vermag, ist eine Folge der mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalles sich gesetzmäßig gegen niederere Temperaturen verschiebenden Existenzgebiete der analogen Doppelsulfate.

Richtiger dürfte es sein, diese Verschiebung der Existenzgebiete gegen niederere Temperaturen in gesetzmäßiger Abhängigkeit nicht des Atomgewichtes des Alkalimetalles, sondern des Molekularvolumen des Alkalisulfats zu setzen. Neben dieser Verschiebung erfolgt auch ein Zusammenschrumpfen der Existenzgebiete der wasserhaltigen Doppelsulfate, bis beim Cäsium das wasserfreie Dicalciumsulfat das alleinherrschende wird.

In der folgenden Tabelle sind die Bildungstemperaturen, soweit sie bestimmt worden sind oder sich mit genügender Annäherung extrapolieren lassen, zusammengestellt.

Syngenite		Bildungstemperaturen der				Molekular- volum ² des Alkalisulfats
		Dicalcium- salze		Pentacalcium- salze		
obere	untere	obere	untere	obere	untere	
K ₂ SO ₄ ~150°	?	—	—	über 150°	30°	64.91
(NH ₄) ₂ SO ₄ ~85	?	—	76°	~105	17	74.04
Rb ₂ SO ₄ 42	?	—	20	—	—	73.34
Cs ₂ SO ₄ —	—	—	?	—	—	84.58

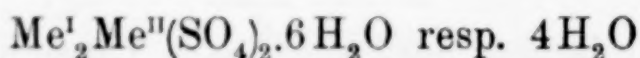
¹ Dem Ammonium ist eine Stelle zwischen Kalium und Rubidium zuzuschreiben.

² TUTTON, A. E. H., Z. f. Krystallog. 44 (1908), 130.

Es hat den Anschein, als ob das umfangreichere Molekül des Alkalisulfats krystallwasserfreie Salze vorziehe, teilweise kann diese Wirkung durch genügende Temperaturerniedrigung aufgehoben werden.

Ob diese hier angetroffene Gesetzmäßigkeit allgemeinerer Natur ist, läßt sich auf Grund der vorhandenen Literaturangaben schwer entscheiden. Viele Tatsachen sprechen dafür, andere aber wieder dagegen. Man wird sie jedenfalls nur bei analogen Salzen und in Doppelsalzreihen suchen dürfen.

Die kürzlich beschriebenen Polyhalite¹ und ihre Muttersubstanzen, die Doppelsalzreihe der allgemeinen Formel:



dürften weitere geeignete Beispiele abgeben.

Bei unseren Untersuchungen tritt auf allen Grenzlinien Gips-Doppelsulfat ein Knick auf bei der Temperatur, bei welcher Gips in Anhydrit übergeht. Es ist bekannt, daß diese Umwandlung außerordentlich langsam vor sich geht, so daß deren Bestimmung, ohne ein besonderes Interesse zu beanspruchen, die Erledigung unserer Arbeit außerordentlich verzögert hätte. Wir haben daher diesen Punkt nicht berücksichtigt, um so mehr als die dadurch bedingte Richtungsänderung der Grenzlinien eine sehr geringfügige sein dürfte.

Es ist nämlich dabei zu bedenken, daß die Doppelsalzbildung von der sprunghaften Änderung des Wassergehaltes der einen Komponente als Bodenkörper nur wenig berührt werden kann, da die in der homogenen Lösung sich befindenden undissoziierten Molekülgattungen² jenes Bodenkörpers diese plötzliche Wasserabgabe nicht mitmachen, ihre Konzentrationen durch komplizierte Gleichgewichte bestimmt, ändern sich mit der Temperatur kontinuierlich, und können daher nur wenig durch die kleine Änderung in der Löslichkeit des Gipses beim Umwandlungspunkte beeinflusst werden.

II. Einfluß fremder Salze auf die Konzentration der Grenzlösung Gips-Kaliumsyngenit bei 25°.

Zur Ausführung der ersten Versuchsreihen haben mich die beiden folgenden Tatsachen veranlaßt:

¹ Ber. 41 (1908), 1777—1779.

² Wenn auch nur in äußerst kleiner Konzentration in der flüssigen Phase sind die im festen Bodenkörper vorhandenen Molekülgattungen auch in der Lösung anzunehmen.

STRUVE¹ hat als erster beobachtet, daß sich Syngenit aus den verschiedensten leichtlöslichen Kaliumsalzen durch doppelte Umsetzung mit Gips darstellen lasse.

DITTE² hat später die doppelte Umsetzung zwischen KCl und Gips eingehender untersucht und Löslichkeiten des Gipses in KCl-Lösungen bestimmt.

Nun zeigte sich aber bei den Untersuchungen von VAN'T HOFF über das Auftreten von Syngenit bei 25° in den ozeanischen Salzablagerungen,³ daß in der an KCl und NaCl gesättigten Lösung Gips nicht mehr durch doppelten Umsatz mit KCl Syngenit zu bilden vermag.

Die Grenzlösung Gips-Syngenit bei 25° in einer an KCl und NaCl gesättigten Lösung hat die Zusammensetzung:

1000 H₂O 46 NaCl 19.3 KCl 0.2 K₂SO₄ 0.7 CaSO₄

während eine an KCl fast gesättigte Grenzlösung bei 21° nach DITTE einen recht bedeutenden CaCl₂-Gehalt aufweist.

Dieser starke Einfluß des NaCl auf die Zusammensetzung der Grenzlösung bewog mich, diesen Einfluß genauer experimentell zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung, sowie bei den Bestimmungen über die doppelte Umsetzung zwischen Gips und Kaliumsalze, die zur Bildung von Syngenit führt, wurden so einfache Kurven erhalten und bemerkenswerte Regelmäßigkeiten in der Wirkung verschiedener Anionen beobachtet, daß die Untersuchung auf einige weitere Salze ausgedehnt wurde.

Zum Studium und zur Deutung der löslichkeitsbeeinflussenden Wirkung verschiedener Anionen und Kationen in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen durfte gerade dieses System etwas zu kompliziert erscheinen, da es schon an und für sich aus drei Komponenten aufbaut und andererseits Gips bekanntlich in seinen Lösungen und auch in der Beeinflussung seiner Löslichkeit so überaus verwickelte Verhältnisse aufweist.

Aber gerade diese sind in einem solchen Umfange und so eingehend untersucht, wie kaum bei einem anderen Körper, und weisen bei näherer Betrachtung und gegenseitigem Vergleiche sehr interessante Beziehungen auf, die bei den Untersuchungen mit Syngenit wieder zu erwarten waren. Bei diesem mußten aber durchsich-

¹ *Zeitschr. f. Chem.* 5 (1869), 323; *J. B.* 1869, 255.

² *Compt. rend.* 126, 694. 700; *Ann. chim. phys.* [7] 14 (1898), 294.

³ *Sitzungsber. der pr. Akad. der Wissensch.* 1903, S. 1005.

tigere Verhältnisse gefunden werden, da in den Grenzlösungen neben Syngenit stets Gips als Bodenkörper auftritt, die spezielle Wirkung der zugesetzten Salze auf die Gips-Molekulgattungen dadurch gewissermaßen aber eine bestimmte wird, so daß bei der Wirkung auf den zweiten Bestandteil des Doppelsalzes K_2SO_4 , bei welchem fremde und gleiche Kationen entgegengesetztes Verhalten aufweisen werden, die Wirkungsweise der Anionen klarer hervortreten mußte.

Es war daher von dieser Untersuchung durch Analogieschluss auch eine Aufklärung für das Verhalten des Gipses Lösungsgenossen gegenüber zu erwarten, ein Verhalten, das wohl nicht dem Gips und seinen Doppelsalzen allein eigentümlich sein dürfte, sondern als eine besondere Eigenschaft der Sulfate anzusehen ist.

Es mag auch noch darauf hingewiesen werden, daß unsere Lösungen stets zwei Bodenkörper hatten und die Zahl der Freiheiten des Systems 2 daher nicht größer als bei den einfacheren Systemen von nur drei Komponenten ist.

Der eine Bodenkörper ist Syngenit, der andere Gips. In mehreren der untersuchten Lösungen wird letzterer wohl metastabil sein, und als stabiler Bodenkörper ist Anhydrit oder das Pentacalciumsalz anzunehmen. Vergleichbar bleiben die stabilen und die metastabilen Lösungen, ihre Bodenkörper sind dieselben.

Die Versuche sind, wie schon öfter erwähnt, ausgeführt worden. Besondere Sorgfalt wurde den analytischen Bestimmungen zugewandt, die fast stets doppelt ausgeführt worden sind. Ebenso ist auch auf wirkliche Einstellung des Gleichgewichtes sorgsam geachtet worden. Stets wurden die Bodenkörper mikroskopisch untersucht, und der Versuch so lange stehen gelassen und mit neuen Mengen Gips und Syngenit versetzt, bis die analytischen Kontrollbestimmungen absolute Konstanz der SO_4 - (oder Ca-)Konzentrationen aufwiesen. Einzelne Versuche wurden doppelt angesetzt, und zwar der eine mit ursprünglich zu kleiner, der andere mit zu großer K_2SO_4 -Konzentration. Bei größeren Versuchsreihen wurden auch abwechselnd die Versuche mit zu großem oder zu kleinem K_2SO_4 -Gehalt angesetzt, so daß die Übereinstimmung der Versuche unter sich auch schon eine Gewähr für wirklich erreichten Gleichgewichtszustand ist.

Die Löslichkeitsdaten sind im folgenden stets in Mole Salz auf 1000 g Lösung und auf 1000 Mol. Wasser angegeben. Letztere Einheit ist bei der graphischen Darstellung unserer Versuchs-

ergebnisse und bei der vergleichenden Besprechung der einzelnen Versuchsreihen angewandt worden.

Die Wahl der Einheit der Löslichkeit ist nicht immer belanglos (speziell bei konzentrierteren Lösungen) für das Ergebnis einer vergleichenden Diskussion der Resultate. Von den drei Einheiten der Löslichkeit, in der Gewichtseinheit, in der Volumeinheit der Lösung und in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels habe ich aus praktischen und theoretischen Gründen letztere vorgezogen.

Die ausgeführten Versuchsreihen mögen in vier Gruppen besprochen werden: a) die Versuche mit verschiedenen Kaliumsalzen, b) Natriumsalzen, c) Säuren, d) weitere Salze, speziell Sulfate und Zucker.

Alle Versuche sind bei $25^{\circ} \pm 0.05^{\circ}$ ausgeführt worden.

Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sind auf den Abszissen stets die äquivalenten Konzentrationen fremder Anionen aufgetragen, und ist dabei als Einheit das zweiwertige Anion angenommen. Auf der Ordinate sind die zugehörigen SO_4 - resp. Ca-Werte aufgetragen. Bei dieser Darstellung lassen sich aus den Kurven am einfachsten die Zahlenwerte der Konzentrationen auf 1000 Mole H_2O herauslesen.

Den Grenzpunkt Gips-Syngenit habe ich in zwei unabhängigen Versuchen bestimmt zu

Mole in 1000 g Lösung		in 1000 Mol. H_2O	
K_2SO_4	CaSO_4	K_2SO_4	CaSO_4
0.173	0.0120	3.223	0.223

in recht guter Übereinstimmung, wie ich es im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt habe, mit den Bestimmungen von VAN'T HOFF und CAMERON und BREAZEALE.

Dieser Punkt ist der Ausgangspunkt für alle anderen Versuchsreihen.

a) Kaliumsalze.

KCl.

Mole in 1000 g Lösung				Mole in 1000 Mol. H_2O			
K_2SO_4	CaSO_4	KCl	CaCl_2	K_2SO_4	CaSO_4	KCl	CaCl_2
0.164	0.0125	0.0272	—	3.05	0.232	0.506	—
0.085	0.0174	0.318	—	1.60	0.327	6.01	—
—	0.0356	1.143	0.033	—	0.706	22.67	0.655
—	0.00938	2.98	0.377	—	0.230	73.12	9.26

gesättigt an KCl

Aus den Bestimmungen von DITTE¹ über die Löslichkeit von Gips in KCl-Lösungen bei 21° läßt sich die Grenze Gips-Syngenit, oberhalb welcher $\text{Ca} > \text{SO}_4$ ist, zu etwa 110 g KCl mit 6 g CaSO_4 im Liter interpolieren.

Nehmen wir das spezifische Gewicht zu etwa 1.07 an, so ergibt sich auf 1000 g Lösung: 1.4 KCl 0.04 CaSO_4 . Bei der Bestimmung von DITTE mit 360 g KCl im Liter ist der Gleichgewichtszustand nicht erreicht worden.

Über die Löslichkeit von Gips in KBr- und KJ-Lösungen sagt DITTE, daß sie ganz analog derjenigen in KCl-Lösungen verläuft. Auch bei diesen findet bei genügend hoher Konzentration an Kaliumhalogenid Bildung von Syngenit statt. Unsere Bestimmungen ergaben:

KBr.

K_2SO_4	CaSO_4	KBr	CaBr_2	K_2SO_4	CaSO_4	KBr	CaBr_2
0.145	0.0123	0.0813	—	2.71	0.231	1.52	—
0.0675	0.0190	0.402	—	1.300	0.365	7.745	—
—	0.0348	0.106	0.0161	—	0.726	22.05	0.335
—	0.0130	2.08	0.165	—	0.334	53.41	4.23

KJ.

K_2SO_4	CaSO_4	KJ	CaJ_2	K_2SO_4	CaSO_4	KJ	CaJ_2
0.0365	0.0220	0.561	—	0.731	0.443	11.25	—
—	0.0241	1.135	0.0356	—	0.565	26.63	0.835

Die Versuche wurden bei diesen beiden nicht bis zur Sättigung an Kaliumsalz fortgeführt. Bei KJ tritt bei höheren Konzentrationen, bei welchen in der Lösung sich auch eine relativ hohe CaJ_2 -Konzentration ausbildet, störend eine ziemlich starke Jod-Abscheidung auf.

Tragen wir die gefundenen Zahlen für die drei Kaliumsalze graphisch in Kurven auf, so ist der Vergleich der Wirkung gleich konzentrierter (Mole auf 1000 Mol. Wasser) Kaliumlösungen auf die Grenzlösung Gips-Syngenit ein augenfälligerer.

Es ist natürlich, daß Erhöhung der K-Konzentration Abnahme der SO_4 -Konzentration bedingt.² Diese ist für alle drei Halogen-

¹ l. c.

² Bei der großen Empfindlichkeit, die der SO_4 -Gehalt der Grenzlösung Gips-Syngenit bei kleineren K-Konzentrationen nach vorliegenden Versuchen.

salze des Kaliums fast gleich, dagegen weisen die KCl-Lösungen gegenüber den KBr- und KJ-Lösungen bei höheren Konzentrationen einen höheren Ca-Gehalt auf. Die Grenzlösung Gips-Syngenit mit $\text{Ca} = \text{SO}_4$ ¹ liegt für das Chlorid bei 18 Mol. KCl, für das Jodid und Bromid bei etwa 17.2 Mol. KBr resp. KJ, wie dies aus den Schnittpunkten der Kurven in Fig. 6 hervorgeht.

Weiter untersucht wurden:

KClO_3 .

K_2SO_4	CaSO_4	KClO_3	K_2SO_4	CaSO_4	KClO_3
0.0520	0.0230	0.0554	1.03	0.454	12.27 gesättigt

KClO_4 .

K_2SO_4	CaSO_4	KClO_4	K_2SO_4	CaSO_4	KClO_4
0.0157	0.0136	0.087	2.944	0.256	1.635 gesättigt

Beide erniedrigen die SO_4 -Konzentration der Grenzlösung aber weniger stark als die Kaliumhalogenide. Die Löslichkeit beider Salze ist zu klein, daß Syngenit durch doppelten Umsatz mit Gips gebildet werden könnte.

KNO_3 .

K_2SO_4	CaSO_4	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	K_2SO_4	CaSO_4	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
0.142	0.0163	0.119	—	2.66	0.305	2.22	—
0.114	0.0154	0.243	—	2.16	0.291	4.59	—
—	0.0272	2.42	0.107	—	0.667	59.5	2.64
gesättigt							

gegenüber Änderungen der K-Ionenkonzentration aufweist, war es wahrscheinlich, daß man auch Andeutungen einer Komplexbildung des KJ mit anderen Jodiden, die auf anderen Wegen schon nachgewiesen worden ist, erhalten könnte. Der Rest der Grenzlösung des ersten Versuches mit JK wurde in 2 Teile geteilt. Der eine wurde mit HgJ_2 , der andere mit Jod gesättigt, beiden wurde noch Gips und Syngenit zugesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes ergaben die Analysen:

1000 Mol H_2O	11.25 JK	0.616 K_2SO_4	0.452 CaSO_4	12.95 J
1000 Mol H_2O	11.25 JK	0.727 K_2SO_4	0.450 CaSO_4	6.17 HgJ_2

Die Abnahme der SO_4 -Konzentration übersteigt die Versuchsfehler auch beim Versuch mit HgJ_2 , und da fremde Salze die SO_4 -Konzentration der Grenzlösung erhöhen, so müssen wir um den beobachteten Rückgang der SO_4 -Konzentration der Grenzlösung zu erklären eine ziemlich große Zunahme der K-Ionenkonzentration annehmen, die nur dann zustande kommen kann, wenn die Konzentration der Jodionen durch Komplexbildung zurückgeht.

¹ Der Punkt entspricht demjenigen, bei welchem eine Kaliumsalzlösung aus Gips durch doppelten Umsatz eben Syngenit zu bilden beginnt.

CH₃COOK.

K ₂ SO ₄	CaSO ₄	CH ₃ COOK	Ca(Ac) ₂	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	CH ₃ COOK	Ca(Ac) ₂
0 1065	0.0176	0.191	—	2 000	0.313	3.582	—
—	0.0378	0.777	0.0794	—	0.751	15.45	1.58

Während KNO₃ nur wenig die SO₄-Konzentration erniedrigt und daher eine verhältnismäßig kleinere Ca-Konzentration aufweist, sich also dem Chlorat und Perchlorat in seiner Wirkung nähert, bewirkt das Acetat eine starke Zurückdrängung der SO₄-Konzentration, die mit hoher Ca-Konzentration gepaart ist. Der Punkt, wo Ca = SO₄ ist, liegt für KNO₃ bei etwa 26 Mol. Nitrat, bei CH₃COOK bei etwa 12 Mol. Acetat auf 1000 Mol. H₂O.

Nitrate und Chloride der Alkalien, wie auch HCl und HNO₃, die in verdünnten Lösungen eine fast vollkommene Übereinstimmung ihrer Dissoziationsverhältnisse aufweisen, zeigen im vorliegenden Falle schon in ziemlich verdünnten Lösungen deutliche Abweichungen. Dieser Fall ist nicht ohne Analogien. Wir werden noch Gelegenheit haben auf diesen Punkt zurückzukommen.

KOH.

Das reziproke Salzpaar K₂SO₄—Ca(OH)₂ ist eingehend von HEROLD¹ untersucht worden. Bei höheren K-Konzentrationen tritt statt Gips als Bodenkörper der Syngenit auf. Die monovarianten Lösungen mit den drei Bodenkörpern CaSO₄, Ca(OH)₂, Syngenit haben bei den untersuchten Temperaturen folgende Zusammensetzung (im Mittel):

0°	125 Millimole (OH)	123 Millimole (SO ₄)	im Liter
20°	118 „ (OH)	152 „ (SO ₄)	„ „
70°	75 „ (OH)	250 „ (SO ₄)	„ „
150°	94 „ (OH)	320 „ (SO ₄)	„ „

Für 25° läßt sich ein Wert von

25°	115 Millimole (OH)	160 Millimole (SO ₄)	im Liter
-----	--------------------	----------------------------------	----------

interpolieren. Eine direkte Bestimmung, die ich ausgeführt habe, ergab:

in 1000 g Lösung	0.012 Mol. KOH	0.158 Mol. K ₂ SO ₄ + CaSO ₄
auf 1000 Mol. H ₂ O	0.214 „ KOH	0.299 „ K ₂ SO ₄ + CaSO ₄

¹ Z. f. Elektrochem. 2 (1905), 417—430. Dissert. München 1905.

in recht guter Übereinstimmung mit dem interpolierten Werte. Bei höherer KOH-Konzentration wird Gips von Syngenit als Bodenkörper verdrängt.

Vergleichen wir den Grenzpunkt Gips-Syngenit mit dem vorliegenden, der 0.214 Mol. KOH enthält, so finden wir, daß nicht nur die SO_4 , sondern auch die Gesamt-K-Konzentration abgenommen hat.

Es wurden noch je ein Grenzpunkt mit Ferro- und Ferri-cyankalium bestimmt.

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

K_2SO_4	CaSO_4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	K_2SO_4	CaSO_4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
0.164	0.015	0.018	3.07	0.28	0.33

Bodenkörper Gips-Syngenit und $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$.¹

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

K_2SO_4	CaSO_4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	K_2SO_4	CaSO_4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
0.013	0.044	0.32	0.26	0.89	6.6

Der Einfluß der Kalisalze auf die Zusammensetzung der Grenz-lösung ist für jedes einzelne Salz verschieden, und nimmt gesetzmäßig mit der Konzentration des Kaliumsalzes zu.

Beim Vergleich gleichkonzentrierter Kaliumsalzlösungen in bezug auf ihre „Wirksamkeit“ bei Zurückdrängung der SO_4 -Konzentration ist:

KOH als das „Wirksamste“ anzunehmen, diesem folgen
 CH_3COOK ,
 KJ, KBr und KCl, nach diesem
 KNO_3 (mit KClO_3 , KClO_4) und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Was die Löslichkeit von Gips in Kaliumsalzlösungen anbetrifft, so habe ich die Bestimmungen von DITTE in KCl-Lösungen schon erwähnt. Einen Vergleich mit den gefundenen Zahlen für die Grenzlösungen Gips-Syngenit in KCl-Lösungen möchte ich nicht durchführen, da die notwendige Extrapolation von 21° auf 25° zu unsicher ist.

Dagegen sind für KNO_3 -Lösungen die Löslichkeiten von Gips

¹ J. C. BROWN, *Journ. Chem. Soc.* 91 II (1907), 1826.

bei 25° von SEIDELL und SMITH¹ bestimmt worden. Ihre Zahlen habe ich auf Mole in 1000 Mol. H₂O umgerechnet.

	KNO ₃	CaSO ₄	Ca(NO ₃) ₂
1)	2.2	0.44	
2)	4.5	0.55	
3)	9.1	0.71	
4)	18.6	0.95	
5)	28.6	1.12	
6)	39.0	1.26	
7)	50.3	0.93	0.87

Leider sind bei den Bestimmungen 5) und 6) metastabile Gleichgewichte anzunehmen, da nach 26 KNO₃ nach meinen Bestimmungen Syngenit der stabile Bodenkörper ist. Bei 7) scheint Gleichgewicht überhaupt nicht erreicht worden zu sein.

Die Löslichkeit des Gipses ist in der reinen Kaliumsalzlösung größer als in denen, wo auch Syngenit mit als Bodenkörper auftritt, da hier das K₂SO₄ in der Lösung löslichkeitserniedrigend einwirkt. Natürlich gilt das nur bis zum Punkte mit Ca = SO₄. Hier weist die SO₄-Konzentration auch ihr Maximum auf.

Dieser Punkt ist der Schnittpunkt dreier Kurven: 1. der Löslichkeitskurve von Gips in den reinen Salzlösungen und 2. der Löslichkeitskurve von CaSO₄ in den Grenzlösungen Gips-Syngenit bei steigenden Mengen Salz. Kurve I kann (wie z. B. bei KNO₃) weiter in metastabile Gebiete ausgedehnt werden, Kurve II kann auch kontinuierlich fortgesetzt werden, wenn sie nicht als CaSO₄, sondern als die Ca-Kurve aufgefaßt wird. Kurve III ist als Löslichkeitskurve des CaSO₄ gedacht in Gebieten mit Ca > SO₄; auch diese hat ihre kontinuierliche Fortsetzung im Gebiete, wo Ca < SO₄ ist, wenn wir sie als die SO₄-Kurve auffassen.

b) Natriumsalze.

NaCl.

NaCl	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaCl	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
0.160	1.188	0.0129	3.01	3.55	0.244
0.404	0.209	0.0142	7.75	4.01	0.272
0.826	0.231	0.0169	16.36	4.58	0.315
1.822	0.270	0.0169	38.9	5.76	0.361
2.912	0.284	0.0125	67.4	6.56	0.288
4.33	0.273	0.0072	111.7	7.03	0.186 gesättigt

¹ Journ. phys. Chem. 8 (1904), 493.

NaJ.

NaJ	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaJ	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
0.563	0.197	0.0130	11.53	4.03	0.266

NaNO₃.

NaNO ₃	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaNO ₃	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
1.11	0.270	0.0217	23.39	5.685	0.457

CH₃COONa.

CH ₃ COONa	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	CH ₃ COONa	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
0.654	0.1778	0.0268	12.91	3.513	0.529
1.438	0.1687	0.0394	30.52	3.587	0.837

Mit dem Zusatz von Natriumsalzen werden in das System nur fremde Ionen eingeführt. Eine Erhöhung der SO₄-Konzentration ist eine notwendige Folge, da sie von der Bildung neuer undissoziierter Molekülgattungen bedingt wird.

Die Reihenfolge in der „Wirksamkeit“ der Natriumsalze ist gerade die entgegengesetzte wie die der Kaliumsalze. NaNO₃ kommt als erstes, dann NaCl und diesem sehr nahestehend NaJ, dann CH₃COONa.

Die Reihenfolge ist prinzipiell dieselbe wie die der Affinität der Anionen, wir werden sie bei den Säuren wiederfinden, und finden sie auch wieder, wenn wir den Einfluss von Salzen oder Säuren auf die Löslichkeit von Gips vergleichen.

Die Löslichkeiten von Gips sind für NaCl-Lösungen eingehend bestimmt. Um einen Vergleich mit unseren Zahlen zu ermöglichen, ist eine Interpolation zwischen den Werten, die CAMERON¹ bei 23 und 26° für CaSO₄ gefunden hat, notwendig. Als Grundlage zur weiteren Umrechnung habe ich die Werte für NaCl und die spezifischen Gewichte für 26° gewählt und den graphisch interpolierten CaSO₄-Wert eingesetzt.

So wurden folgende Zahlen berechnet:

NaCl	CaSO ₄	NaCl	CaSO ₄
29.04	0.93	77.14	0.99
46.83	1.02	90.39	0.95
48.31	1.02	112.5	0.84
58.09	1.03		

¹ Journ. phys. Chem. 5 (1901), 556.

Für NaNO_3 liegen für 25° Bestimmungen von SEIDELL und SMITH¹ vor. Nach Umrechnung auf Mole auf 1000 Mol. H_2O erhält man:

NaNO_3	CaSO_4	NaNO_3	CaSO_4
5.36	0.570	72.0	1.392
10.8	0.744	168.1	1.698
22.0	0.977	190.5	1.315
45.8	1.257	195.3	1.307

In beiden Fällen wird die Löslichkeit des CaSO_4 in reinen Natriumsalzlösungen durch das K_2SO_4 in der Grenzlösung Gips-Syngenit erniedrigt. Die Löslichkeiten des CaSO_4 weisen in allen vier Fällen ein flaches Maximum auch nach Berechnung der Löslichkeiten auf die Wassereinheit auf. Es liegt aber natürlich kein Knickpunkt im Maximum vor, wie er bei den Kaliumsalzen vorzuliegen scheint, wenn wir CaSO_4 -Löslichkeiten auftragen.

Hervorzuheben wäre noch, daß die Natriumsalze, also gleichzeitig sowohl die K_2SO_4 - als auch die CaSO_4 -Konzentrationen in den Grenzlösungen Gips-Syngenit erhöhen, letztere wie wir gesehen haben aber nur bis zu einem Maximum, das seiner Lage nach nahe mit dem Maximum, welches bei der Löslichkeit von CaSO_4 in reinen Natriumsalzlösungen beobachtet wird, zusammenfällt.

c) Säuren.

HCl .

HCl	K_2SO_4	CaSO_4	HCl	K_2SO_4	CaSO_4
0.341	0.276	0.0206	6.55	5.308	0.395
1.59	0.5145	0.0373	33.8	10.94	0.793

HNO_3 .

HNO_3	K_2SO_4	CaSO_4	HNO_3	K_2SO_4	CaSO_4
0.383	0.325	0.0207	7.52	6.38	0.408

H_3PO_4 .

H_3PO_4	K_2SO_4	CaSO_4	H_3PO_4	K_2SO_4	CaSO_4
0.34	0.223		6.60	4.33	
0.69	0.259		14.0	5.26	
1.89	0.282	0.0094	44.6	6.65	0.222
3.59	0.321		109.2	9.77	

¹ Journ. phys. Chem. 8 (1904), 493.

CH₃COOH.

CH ₃ COOH	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	CH ₃ COOH	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
0.398	0.158	0.0116	7.57	3.01	0.220
1.975	0.151	0.0052	41.66	3.18	0.110
3.93	0.099	0.00254	94.82	2.45	0.061

Die Reihenfolge der „Wirksamkeiten“ der Säuren ist dieselbe wie bei deren Natriumsalzen und prinzipiell gleich der ihrer Affinitäten. Bei den Säuren HCl und HNO₃ ist die SO₄ erhöhende Wirkung eine weit grössere als bei deren Natriumsalzen.

Ganz eigentümliche Verhältnisse treten uns bei Essigsäure entgegen. Nicht nur, daß es weit weniger wirksam als dessen Natriumsalz erscheint, was ganz besonders merkwürdig ist, sondern statt die SO₄- und CaSO₄-Konzentration zu erhöhen, erniedrigt es sie, besonders stark die des letzteren. Es ist dies ein interessantes Analogon zu der von OSTWALD¹ nachgewiesenen Abnahme der Löslichkeit von SrSO₄ und CaSO₄ auf Zusatz von Monochloressigsäure, eine Erscheinung, die er durch eine Wechselwirkung zwischen Monochloressigsäure und dem Lösungsmittel Wasser zu erklären versucht.

Phosphorsäure als schwächere Säure ordnet sich zwischen HCl und Essigsäure ein.

Ein Vergleich zwischen der Löslichkeit des Gipses in reinen wässerigen Säurelösungen und der in unseren Grenzlösungen ist nur im beschränkten Mafse möglich.

Von Löslichkeiten des Gipses in Säurelösungen sind folgende zum Vergleiche umgerechnet worden:

HNO ₃ . ²		HCl. ³	
HNO ₃	CaSO ₄	HCl	CaSO ₄
1.80	0.59	1.80	0.580
9.15	1.41	3.86	0.857
18.61	2.09	7.90	1.187
72.15	3.06	9.12	1.341
		15.81	1.724
		18.49	1.856
		24.74	2.114
		32.79	2.303
		37.83	2.418

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 29 (1884), 55.

² OSTWALD-BANTSCHICH, Journ. prakt. Chem. [2] 29 (1884), 55.

³ BANTSCHICH, Journ. prakt. Chem. [2] 29 (1884), 55. Versuche 2, 3, 5, 7 und 8 sind von LUNGE, Journ. Soc. Chem. Ind. 4 (1885), 31.

Wurden die spezifischen Gewichte zur Umrechnung für die betreffenden Säurekonzentrationen und 15° eingesetzt. Der Gipsgehalt und die höhere Temperatur kompensieren sich dabei teilweise.

H_3PO_4 .¹

H_3PO_4	CaSO_4
1.28	0.420
2.70	0.501
5.54	0.602
12.22	0.792
29.06	1.053
41.04	1.171
61.30	1.307
101.2	1.351
138.9	1.253
192.78	1.132

Wie zu erwarten, sind auch bei den Säuren in den Grenzlösungen die CaSO_4 -Konzentrationen kleiner als in den reinen Lösungen von Gips in Säuren. H_3PO_4 zeigt ein Maximum, Essigsäure die schon erwähnte Eigentümlichkeit, daß es sowohl die SO_4 - wie auch die Ca-Konzentrationen erniedrigt. Auch bei den Säuren ist das Nitrat wirksamer als das Chlorion, worauf schon OSTWALD in der erwähnten Arbeit aufmerksam macht.

d) Sulfate.

H_2SO_4 .

H_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4	H_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4
0.021	0.173	0.011	0.394	3.22	0.205
0.103	0.190	0.013	1.946	3.58	0.252
0.920	0.318	0.023	19.47	6.73	0.489
1.468	0.382	0.016	33.59	8.74	0.360
2.612	0.533	0.011	72.45	14.79	0.309
2.929	0.635	0.0092	87.84	19.04	0.275 ges. an KHSO_4

Ag_2SO_4 .

Ag_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4	Ag_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4
0.0293	0.178	0.0129	0.551	3.35	0.242 gesättigt

¹ Bull. No. 33 Bureau of Soils, p. 61.

MgSO₄.¹

MgSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Bodenkörper
			56.69	3.52		Polyhalit, Gips, Syngenit
			57.2	3.6		MgSO ₄ .7aq, Gips, Syngenit

Bei den Sulfaten sind die Verhältnisse scheinbar noch komplizierter. Das hinzukommende SO₄-Ion vermag die Löslichkeit nicht zu erniedrigen.

Beim Gips erhöhen Sulfate dessen Löslichkeit meist nur bis zu einem bestimmten Maximum, um sie dann zu erniedrigen. Das experimentelle Material ist noch zu lückenhaft um klar Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Nichtelektrolyte: Rohrzucker.

Mole	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Mole	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
g Zucker			g Zucker ²		
19.0	0.171	0.01125	360.4	3.244	0.213
79.95	0.160	0.0110	1617	3.247	0.223
223.4	0.140	0.0094	5360	3.369	0.226

Bei der Auswahl der Salze, deren löslichkeitsbeeinflussende Wirkung auf Syngenit untersucht werden sollte, sind alle diejenigen vermieden worden, die eine Komplikation des Systems hervorgerufen hätten oder ein zu kleines Konzentrationsintervall zu untersuchen gestatteten. Es sind daher auszuschließen Ba- und Sr-Salze, da ihre Sulfate sehr schwer löslich sind, Ammonium-, Rb- und Cs-Salze, die mit K-Salzen leicht isomorphe Mischungen geben, die Salze mit Anionen, die schwerlösliche Calciumsalze zu bilden vermögen, so Carbonate, Fluoride, Oxalate, Phosphate, Hydroxyde. Schließlich wurden auch vorläufig Salze der zweiwertigen Metalle Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Zn nicht untersucht, da sie, wie ich kürzlich nachgewiesen habe, außerordentlich leicht Polyhalite zu bilden vermögen.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Grenzen Syngenit-Gips wiedergegeben, die bei der Untersuchung der Calciumsalzvorkommen in den ozeanischen Salzablagerungen von VAN'T HOFF

¹ BASCH, Dissert., Berlin 1905.

² Auch in Fig. 5 in g eingetragen.

und seinen Schülern¹ bestimmt worden sind und noch nicht in vorliegender Arbeit erwähnt sind.

Sättigung an NaCl, KCl, Kainit, Anhydrit, Syngenit:

1000 Mol. H₂O, 9.0 NaCl, 69.5 MgCl₂, 0.5 MgSO₄, 7 K₂SO₄, 0.8 CaSO₄.

Sättigung an NaCl, Kainit, MgSO₄·7 H₂O, Anhydrit, Syngenit:

1000 Mol. H₂O, 14 NaCl, 58.5 MgCl₂, 11 MgSO₄, 6.5 K₂SO₄, 0.8 CaSO₄.

Sättigung an NaCl, MgSO₄·7 H₂O, Glauberit, Anhydrit, Syngenit:

1000 Mol. H₂O, 27 NaCl, 41 MgCl₂, 15 MgSO₄, 5 K₂SO₄, 0.8 CaSO₄.

Sättigung an NaCl, Syngenit, Glauberit, Gips:

1000 Mol. H₂O, 108 NaCl, 4 KCl, 4 K₂SO₄, 0.4 CaSO₄.

Sättigung an NaCl, KCl, Syngenit, Gips:

1000 Mol. H₂O, 92 NaCl, 38.6 KCl, 0.2 K₂SO₄, 0.7 CaSO₄.

Die vorliegenden Versuche geben einen genügenden Einblick in die löslichkeitsbeeinflussende Wirkung verschiedener Elektrolyte, Salze und Säuren auf die Löslichkeit des Syngenits bei 25°. Aus den beigegebenen beiden Kurventafeln lassen sich die gegenseitigen Beziehungen für die verschiedenen Elektrolyte am besten erkennen.

Soweit Elektrolyte mit nur fremden Ionen in Betracht kommen, also Natriumsalze und Säuren, zeigen die angetroffenen Regelmäßigkeiten in der Reihenfolge der „Wirksamkeiten“ in der Löslichkeitsbeeinflussung eine vollkommene Analogie mit denen, die beim Gips zu finden sind. Säuren erhöhen die Löslichkeit stärker als die entsprechenden Natriumsalze, Nitrate wirken am stärksten, dann folgen Chlorid, Jodid, Acetat. Phosphorsäure steht zwischen Salzsäure und Essigsäure. Letztere beeinflusst die SO₄-Konzentration weniger als ihr Natrium Salz, und sogar im negativen Sinne. Wir wissen, daß die freie Essigsäure nur sehr wenig, ihre Alkalisalze dagegen recht stark ionisiert sind, dieses wirkt daher stärker konzentrationserhöhend als jene.

Die konzentrationserhöhende Wirkung der Natriumsalze auf die SO₄-Konzentration der Grenzlösungen Gips-Syngenit können wir rechnerisch im Sinne des Massenwirkungsgesetzes und der elektrolitischen Dissoziationstheorie nicht verfolgen, da die Kenntnis der

¹ VAN'T HOFF und F. FARUP, Sitzungsber. 1903, S. 1000—1009.

Konzentrationen der sich neu bildenden undissoziierten Molekül-
gattungen zu mangelhaft ist. Einfache empirische Beziehungen
zwischen der SO_4 -Konzentration der Grenzlösung und der Konzen-
tration des zugesetzten Elektrolyten werden leicht für jedes einzelne
Salz auffindbar sein, da alle bestimmten Kurven sehr einfache und
analoge Gestalten aufweisen.

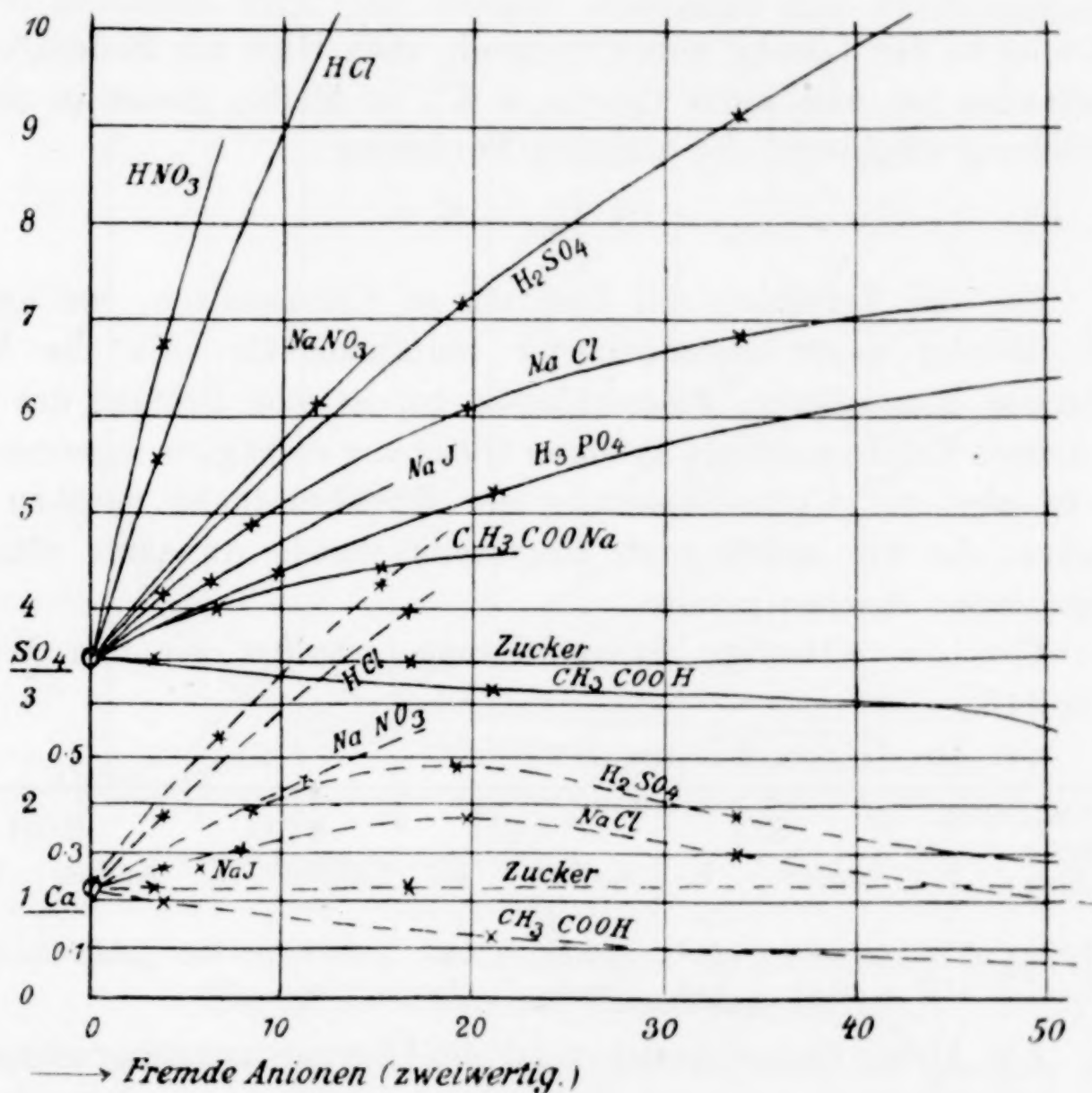


Fig. 5.

Verschiebung der SO_4 - resp. Ca-Konzentration der Grenzlösung Gips-Kalium-
syngenit auf Zusatz verschiedener Verbindungen bei 25°.

Theoretisch einfacher liegen die Verhältnisse bei den Ver-
suchen mit Kaliumsalzen.

Auch die Bildung von Doppelsalzen unterliegt dem allgemeinen
Gesetze der Massenwirkung. Als aktive Bestandteile wären die
undissoziierten Molekül-gattungen der Komponenten des Doppelsalzes
anzunehmen. Dies gilt natürlich nur für rein „additive“ Doppel-
salze. Bei solchen, bei denen wir die Konstitution nicht kennen,

und hierher gehören vornehmlich Doppelsalze mehrwertiger Anionen, wird es zweckmäßiger sein eine allgemeinere Fassung zu wählen, und in den Formelausdruck des Massenwirkungsgesetzes die Konzentration der Ionen direkt einzusetzen.

Für unseren Fall erhalten wir dann:

$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4}^2 \cdot C_K^2 = K',$$

da aber in der Lösung neben Syngenit auch Gips als Bodenkörper vorhanden ist, und somit $C_{Ca} \cdot C_{SO_4} = K''$, so bleibt, dieses in obige Gleichung eingesetzt, die einfache Forderung:

$$C_K^2 \cdot C_{SO_4} = K.$$

Bei den Versuchen mit Zusätzen an Kaliumsalzen, bei denen die Bildung neuer undissoziierter Sulfatmoleküle, die die Verhältnisse komplizieren, ausgeschlossen ist, ist eine Prüfung des gewonnenen Zahlenmaterials an dieser Gleichung nicht ganz aussichtslos, es ist aber nur Übereinstimmung der Größenordnung nach zu erwarten, da wir immer noch die vereinfachende Annahme völliger Dissoziation machen müssen.

Für die wässrige Syngenitlösung erhalten wir den Wert: $K = 143$.

Bei Zusatz von Kaliumsalzen:

CH ₃ COOK		KCl		KBr		KNO ₃		KOH	
Mole Kalium	K	Kalium	K	Kalium	K	Kalium	K	Kalium	K
7.58	133	9.21	164	6.94	142	7.54	169	6.0	107
15.45	179	22.67	363	22.05	353	8.91	195		

Für kleine Konzentrationen ist die Übereinstimmung recht gut, bei höheren wird sie naturgemäfs immer schlechter. Bemerkenswert ist, dafs beim Kaliumacetat auch noch bei 15.45 Kaliumionen auf 1000 Mol. H₂O die Übereinstimmung eine gute ist, während bei allen anderen Salzen die Konstante schon einen merklich höheren Wert annimmt; ferner aber, dafs beim KOH die Konstante kleiner als 143 ist.

Die Reihenfolge der Kaliumsalze in ihrer Beeinflussung des numerischen Wertes der berechneten Konstanten ist die ihrer „Wirksamkeiten“, auf die ich schon hingewiesen habe, und die gerade entgegengesetzt der Reihenfolge der Wirksamkeiten der Natriumsalze und Säuren sind. Auch bei den Kaliumsalzen nimmt das Nitrat wieder eine extreme Stellung ein. Die SO₄-Konzentra-

tionen weichen aber für verschiedene Kaliumsalze weniger untereinander ab als wie dies bei den Natriumsalzen der Fall ist.

Neben der Zurückdrängung der SO_4 -Konzentration auf Zusatz von Kaliumsalzen interessiert uns hier auch besonders der Betrag der zugehörigen Ca-Konzentrationen, da von diesem Faktor der Beginn einer doppelten Umsetzung zwischen Gips und Kaliumsalz mit bestimmt wird. Je weniger dissoziiert das durch doppelten

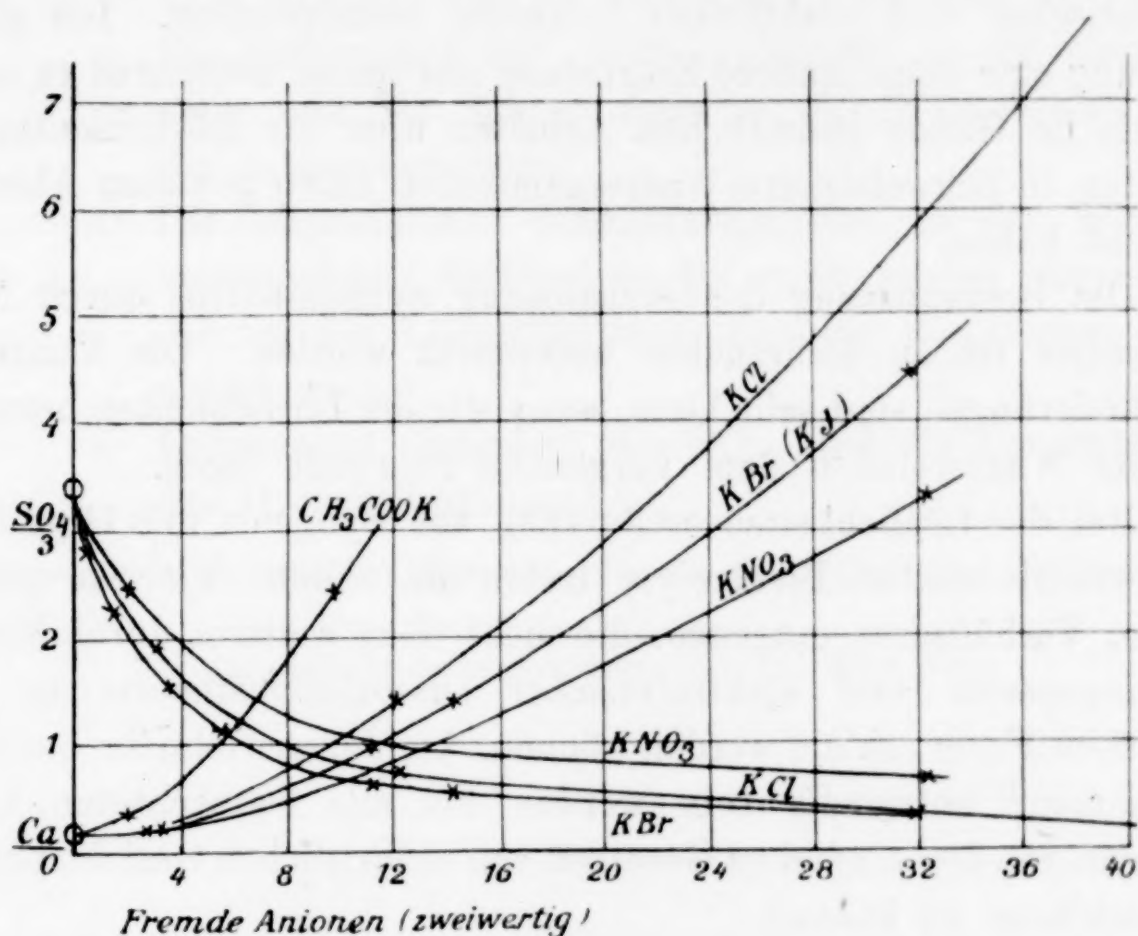


Fig. 6.

Verschiebung der SO_4 - resp. Ca-Konzentration der Grenzlösung Gips-Kaliumsyngenit auf Zusatz von Kaliumsalzen bei 25°.

Umsatz gebildete Ca-Salz ist, desto größer wird bei gleicher SO_4 -Konzentration dessen Konzentration sein können. Wir finden auch tatsächlich die Reihenfolge, die zu erwarten ist, Acetat, Chlorid (Bromid, Jodid), Nitrat.

Nebenbei sei darauf aufmerksam gemacht, daß während bei der Beeinflussung der SO_4 -Konzentration der Grenzlösung durch Natriumsalze und Kaliumsalze die Reihenfolge Acetat (Bromid, Jodid), Chlorid resp. umgekehrt angetroffen wird, für die Ca-Konzentration die Reihenfolge Acetat, Chlorid, Bromid, Jodid auftritt.

Was die Beeinflussung der Konzentration der Grenzlösungen durch Sulfate betrifft, so läßt sich aus dem noch mangelhaften Zahlenmaterial nur schließen, daß sie ganz analog der Löslichkeitsbeeinflussung von Gips durch Sulfate ist, die Kaliumsulfatkonzen-

tration wird erhöht, bei Schwefelsäure selbst recht stark. Dieses Verhalten der Sulfate ist ohne besondere Annahmen nicht erklärlich. Eine stufenweise elektrolytische Dissoziation kann uns die Verhältnisse bei Zusätzen von Sulfaten einwertiger Basen wohl erklären, bei Sulfaten zweiwertiger Kationen müßten wir aber schon weitere besondere Annahmen machen.

Diese Löslichkeitsbeeinflussung von Sulfaten durch Sulfate dürfte theoretisches und praktisches Interesse beanspruchen. Ich glaube vorläufig eine eingehendere Erörterung auf später aufsparen zu sollen, bis die im Gange befindlichen Arbeiten über die Löslichkeiten von Sulfaten in Schwefelsäure-Wassergemischen einen gewissen Abschluß erreicht haben.

Die Beeinflussung der Grenzlösung Syngenit-Gips durch Nicht-elektrolyte ist an Rohrzucker untersucht worden. Die Konzentrationsänderungen sind sehr klein, wenn wir die Löslichkeiten berechnet auf die Wassereinheit dem Vergleiche zugrunde legen.

Bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Syngenit und Gips durch die verschiedensten Elektrolyte treten uns auch, wie wir gesehen haben, Verhältnisse entgegen, die nicht ohne weiteres durch Massenwirkungsgesetz und elektrolytischer Dissoziationstheorie in ihrer einfachen Form erklärt werden können, bei denen vielmehr besondere Annahmen¹ notwendig sein werden um alle beobachteten Abweichungen von den einfachen Gesetzen von einheitlichen Gesichtspunkten aus erklären zu können.

Die viel stärkere konzentrationserhöhende Wirkung der Säure im Vergleich zu deren Natriumsalzen wird sich bei Zusätzen hydrolytisch gespaltener Elektrolyte bemerkbar machen, und so sehen wir auch tatsächlich, daß MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{NO})_2$ stärker die Löslichkeit des Gipses erhöhen als die Nitrate und Chloride des Na, K und NH_4 .

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind etwa folgende:

- I. a) Es wurden die Existenzgebiete und einige Bildungstemperaturen für alle Alkali-Calciumsulfate bestimmt im Temperaturintervall von 0—100°.
- b) Es wurde die Zusammensetzung eines labilen Calcium-Natriumsulfats festgelegt.

¹ Am nächstliegenden wäre die Annahme einer „additiven“ Löslichkeitsbeeinflussung.

- II. a) Untersucht wurde die Löslichkeitsbeeinflussung von Syngenit durch verschiedene Elektrolyte und Rohrzucker bei 25°.
- b) Kaliumsalze erniedrigen die SO_4 -Konzentrationen. Der Punkt, bei dem $\text{Ca}=\text{SO}_4$, von welchem ab also Kalisalze mit Gips durch doppelten Umsatz Syngenit zu bilden vermögen, liegt bei 12 Mol. CH_3COOK , bei 18 KCl, 17.2 KBr(KJ) und 26 KNO_3 auf 1000 Mol. H_2O .
- c) Die Reihenfolge der „Wirksamkeiten“ ist für Natriumsalze und für Säuren dieselbe, für Kaliumsalze aber die entgegengesetzte.
- d) Die angetroffenen Regelmäßigkeiten in der Wirkung verschiedener Elektrolyte ist ganz analog derjenigen, die bei der Löslichkeitsbeeinflussung des Gipses beobachtet wird.
- e) Rohrzucker verändert die SO_4 - und Ca-Konzentration der Grenzlösung kaum.

Darmstadt, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1909.

Über ein schwefelbasisches Mercurisulfat.

Von

KNUD ESTRUP.

Beim Arbeiten mit verschiedenen organischen Quecksilberverbindungen habe ich eine sehr schön krystallisierende Verbindung dargestellt, die wegen ihrem rein anorganischen Charakter eine isolierte Stellung einnimmt, weshalb ich sie hier kurz beschreiben möchte.

Die Verbindung bildet sich, indem man 1 Volum Schwefelkohlenstoff und 4 Volum Mercurisulfatlösung (nach BILMANN¹ durch Lösen von 10 g gelbem Quecksilberoxyd in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 40 ccm Wasser hergestellt) durchschüttelt. Die Ausbeute wird gröfser durch wiederholtes Durchschütteln und Stehenlassen, als durch fortwährendes Umschütteln. Durch diese Behandlung 1 Woche hindurch erhält man ca. 50 % der Theorie, während 2 Wochen ca. 75 %. Grofse Krystalle erhielt ich durch kräftiges Umschütteln während kurzer Zeit und ruhiges Stehenlassen. Nach Verlauf von 1—2 Wochen wird die Flasche mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und so der überschüssige Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur abgetrieben. Das Ganze wird abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure solange gewaschen, bis die Verbindung durch Feuchten mit Alkohol keine Gelbfärbung gibt. Die Verbindung ist ein wenig löslich in Schwefelsäure, so dafs man nicht das Waschen bis zum Verschwinden der Mercuriionreaktion fortsetzen kann. Meine ersten Präparate wurden danach mit Wasser gewaschen, färbten sich aber ein wenig gelb. Das fertige Produkt färbt sich ebenso durch längeres Stehen mit Wasser, schnell durch Erhitzen. Ich bin daher dazu übergegangen, gleich nach dem

¹ Ber. 35, 2573.

Waschen mit Schwefelsäure diese völlig durch Alkohol zu entfernen und dann mit Äther zu waschen. Die Verbindung kann dann leicht an der Luft trocknen.

Sie bildet schneeweiße glänzende Krystalle, die sich durch Vergrößerung als regulär sechseckige Tafeln zeigen.

Das Quecksilber ist als Schwefelquecksilber auf gewogenem Filter bestimmt, nach Lösen der Verbindung in Bromwasser und Verdunsten des überschüssigen Broms:

0.1270 g	Substanz	ergaben:	0.1070 g HgS	— 72.6 % Hg.
0.1762 g	„	„	0.1488 g HgS	— 72.7 „ Hg.
0.1822 g	„	„	0.1530 g HgS	— 72.4 „ Hg.
0.1613 g	„	„	0.1369 g HgS	— 73.0 „ Hg.
0.1269 g	„	„	0.1074 g HgS	— 72.9 „ Hg.

Gesamtschwefel wurde erstens durch Schmelzen mit Natrium-superoxyd und Soda bestimmt:

0.2284 g	Substanz	ergaben:	0.1625 g BaSO ₄	— 9.76 % S.
0.4063 g	„	„	0.2833 g BaSO ₄	— 9.60 „ S.

Zweitens durch Oxydation mit Bromwasser:

0.1950 g	Substanz	ergaben:	0.1384 g BaSO ₄	— 9.74 % S.
0.2257 g	„	„	0.1590 g BaSO ₄	— 9.67 „ S.
0.1693 g	„	„	0.1175 g BaSO ₄	— 9.84 „ S.

Die Verbindung zersetzt sich mit Natriumhydroxyd; die Schwefelbestimmungen im Filtrate ergaben:

0.2072 g	Substanz	ergaben:	0.0922 g BaSO ₄	— 6.11 % S.
0.5363 g	„	„	0.2358 g BaSO ₄	— 6.04 „ S.
0.2114 g	„	„	0.0926 g BaSO ₄	— 6.01 „ S.
0.1182 g	„	„	0.0526 g BaSO ₄	— 6.11 „ S.

Der Wassergehalt wurde durch Verbrennungsanalyse bestimmt, wodurch gleichzeitig die Abwesenheit von Kohlenstoff konstatiert wurde.

0.5953 g	Substanz	ergaben:	0.0288 g H ₂ O	— 4.8 % H ₂ O.
----------	----------	----------	---------------------------	---------------------------

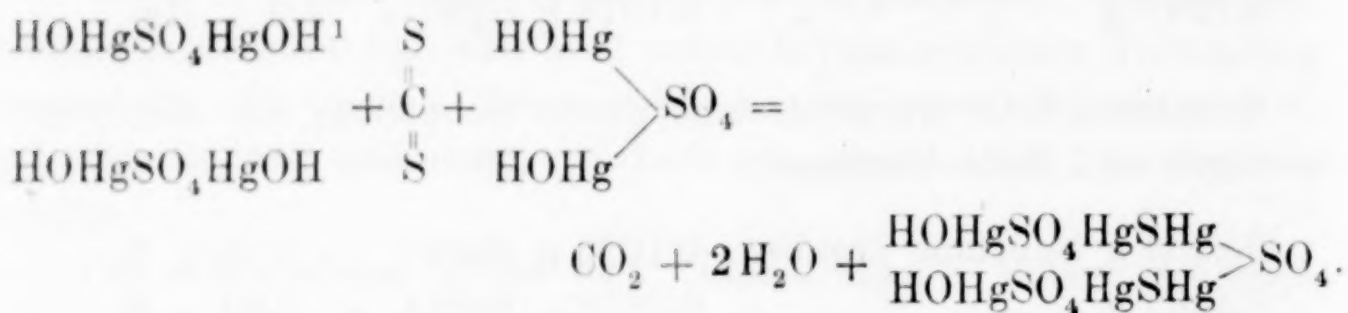
Diesen Analysen gemäß enthält die Verbindung 6 Atome Quecksilber und 5 Atome Schwefel, von denen sich drei als SO₄-Gruppen gebunden befinden. Die empirische Formel ist dann: 4HgO.2HgS 3SO₃.4H₂O.

	Hg	ges. S	S in NaOH lösl.	H ₂ O
Ber.: 73.1		9.75	5.85	4.4
Im Mittel gef.: 72.7		9.72	6.07	4.8

Durch Kochen mit Jodkaliumlösung wird die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber und unter Bildung von freiem Alkali zersetzt. Auf ein Molekül der Verbindung entsteht sehr nahe zwei Äquivalente Alkali. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wurde auf gewogenem Filter gesammelt.

Gefunden: 24.5% HgS; berechnet: 28.3% HgS.

Auf Grund dieser Versuche sehe ich die Reaktion, während welcher sich Kohlensäure entwickelt, folgendermaßen an:



¹ Mercurisulfat reagiert so, nach BILMANN, *Ber.* **33**, 1652.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium d. polytechn. Lehranstalt, Januar 1909.

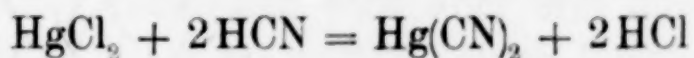
Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1909.

Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS.¹

Unter der obigen Überschrift hat H. MORAWITZ vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift² eine Arbeit veröffentlicht, die einer kritischen Besprechung bedarf. MORAWITZ bezieht sich am Anfang auf eine von dem Verfasser dieser Notiz vorgeschlagene Methode,³ die darin besteht, daß man eine neutrale Mercurichloridlösung mit einem geringen Überschufs von Cyanwasserstoffsäure behandelt und dann die freigemachte Chlorwasserstoffsäure mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxyd unter Anwendung von p-Nitrophenol titriert. Er bemerkt zuerst, daß er nach diesem Verfahren keinen scharfen Endpunkt erhalten konnte, und schlägt eine Abänderung vor, die darin besteht, daß er erstens die Kaliumhydroxydlösung durch eine Kaliumcyanidlösung ersetzt und zweitens vor der Titration zu der Mercurichloridlösung ein Gemisch von $\frac{1}{50}$ -norm. Salzsäure und Nitrophenol als „Katalysatorlösung“ hinzufügt!! MORAWITZ sagt nicht, welche Reaktion katalysiert werden soll. Es ist in der Tat schwierig für den Leser, diese wichtige Lücke auszufüllen, und noch schwieriger ist es zu verstehen, wie „10 Tropfen ca. $\frac{1}{50}$ -norm. HCl, die mit p-Nitrophenol gesättigt war“, irgend eine Reaktion wirksamer katalysieren könnten, als die gröfsere Salzsäuremenge, die durch die Reaktion



frei gemacht wird.

Ob nun zu der Mercurichloridlösung, wie bei meinem Verfahren, Cyanwasserstoffsäure hinzugefügt wird, oder, wie MORAWITZ in seiner „Verbesserung“ vorschlägt, Salzsäure und Kaliumcyanid, worin

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 456.

³ *Amer. Chem. Journ.* **30** (1903), 187.

kann möglicherweise der Unterschied bestehen, wenn nicht darin, daß MORAWITZ in der Tat ein neues Verfahren veröffentlicht hat. — Nachdem nun die Cyanwasserstoffsäure durch Zusatz von Salzsäure und Kaliumcyanid in die Lösung gebracht ist, bleibt noch übrig, die freie Chlorwasserstoffsäure zu titrieren. Hier zeigt sich die Originalität des neuen Verfahrens, die darin besteht, daß die Säure mit einer Kaliumcyanidlösung von bekanntem Gehalt titriert wird, anstatt mit der einfacheren Kaliumhydroxydlösung.

Man kommt schliesslich, natürlich zu genau der gleichen Zusammensetzung der Lösung, die man nach der ursprünglich von mir vorgeschlagenen Methode erhalten hätte; trotzdem findet aber MORAWITZ bei dem einen Verfahren (natürlich dem seinigen) einen scharfen Endpunkt, nicht aber bei dem anderen.

Es wäre kaum nötig, auf die hypothetische Säure $\text{H}_2\text{Hg}(\text{CN})_2$ einzugehen, wenn nicht aus dem Grunde, um zu zeigen, daß, wenn sie, wie MORAWITZ annimmt, bei meinem Titrationsverfahren entsteht und den Endpunkt verschlechtert, dann nur ein chemisches Wunder ihre Bildung und üble Einwirkung auf den Endpunkt bei seinem Verfahren verhindern könnte.

Tatsächlich hat sich die ältere Methode auch bei anderen Chemikern — ausser dem Verfasser — als sehr zufriedenstellend erwiesen und es liegt deswegen kein Grund vor, Kaliumcyanid als neue acidimetrische Flüssigkeit in Anwendung zu bringen.

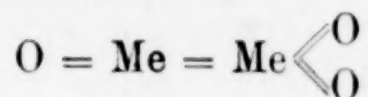
Saint Louis, Chem. Laboratorium der Universität, 19. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1909.

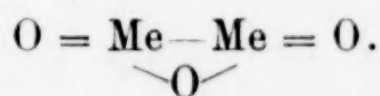
Über einen neuen Typus von Sesquioxyden. Selenit des Bleisesquioxys und Thalliselenit.

Von
L. MARINO.¹

In einer früheren Veröffentlichung² habe ich gezeigt, daß die Konstitution des Bleidioxys verschieden ist von der des Mangan-
dioxys, und daß die Bildung des Ferrodithionats, ausgehend vom
Sulfit oder bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferri-
hydroxyd zu der Konstitutionsformel



für die Sesquioxyde führt, im Gegensatz zu der bisher angenom-
menen Formel:



Außerdem beobachtete ich³ beim Studium der Eigenschaften der
Verbindung $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, die ich durch Einwirkung von seleniger Säure
auf Bleidioxyd erhielt, daß bei der Einwirkung von Ätzalkalien
sich die Spaltung: $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7 = \text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{SeO}_2$ vollzieht, so daß man
die genannte Verbindung als ein wahres Salz des Sesquioxys an-
zusehen hat. Diese Auffassung wird aber erst durch die Tatsache
vollständig bewiesen, daß es gelingt, obige Verbindung auch um-
gekehrt aus Bleisesquioxyd und seleniger Säure zu erhalten.

Die Bedeutung einer solchen Feststellung erhellt ohne weiteres
aus folgenden Überlegungen:

¹ Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. MEYER.

² MARINO, *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 233.

³ MARINO, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 451; *Rend. Accad. Lincei* **17**, 857.

1. Bisher ist kein Salz des Bleisesquioxys bekannt, da letzteres im allgemeinen von Säuren zersetzt wird, so daß hier zum ersten Male die basische Natur des Sesquioxys als solchen zutage tritt.

2. Gewisse Überlegungen und experimentelle Feststellungen führen zu der Annahme der Existenz eines Typus von Sesquioxiden, der von dem bisher bekannten verschieden ist.

3. Das weitere Studium dieses neuen Typus wird vielleicht zu einer Anwendung der Oxoniumtheorie in der anorganischen Chemie führen.

Der Inhalt der vorliegenden Abhandlung bezweckt eine experimentelle Prüfung dieser Verhältnisse.

1. Einwirkung von seleniger Säure auf Bleisesquioxyd.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte Bleisesquioxyd wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt: 1. nach der Methode von WINKELBLECH¹ durch Fällung einer Lösung von Bleiacetat mit Ätznatron bis zur deutlich alkalischen Reaktion der Flüssigkeit. Der gut gewaschene Niederschlag wird in einer 15%igen Lösung von Soda gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird mit Natriumhypochlorit unter Vermeidung eines Überschusses behandelt. Der sich allmählich bildende gelbe Körper wird schnell durch Decantieren gewaschen, bis die Chloride entfernt sind und unter Wasser aufbewahrt. 2. Methode: 30 g der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ werden in der kleinstmöglichen Menge 15%iger Ätznatronlösung unter Vermeidung jeder Erwärmung gelöst. Wenn erforderlich wird filtriert, worauf man mit einer zur völligen Neutralisation ungenügenden Menge einer 3%igen Salpetersäure fällt. Das Sesquioxyd wird, wie oben angegeben, gewaschen.

Das Sesquioxyd wird auf Filtrierpapier leicht abgepresst und noch feucht in eine konzentrierte Lösung von seleniger Säure gegeben (9 g Sesquioxyd und 8 g Selenigsäureanhydrid in 15—20 ccm Wasser). Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in der Wärme gestanden hat, wird die Reaktion zu Ende geführt, indem man annähernd zum Sieden erhitzt, bis die ganze Masse vollständig schwefelgelb geworden ist. Durch Decantieren wird die Hauptmenge der selenigen Säure ausgewaschen, worauf man das Produkt ungefähr 1 Stunde lang mit 70 ccm verdünnter Salpetersäure (7—8%) in der

¹ WINKELBLECH, *Lieb. Ann.* 21, 21; *Journ. prakt. Chem.* [1] 10, 234; siehe auch HAUSMANN, *Lieb. Ann.* 91, 235.

Kälte digeriert und diese Operation zweimal wiederholt, ehe man vollständig mit Wasser auswäscht. Sollten auf diese Weise im Sesquioxyd kleine Mengen Oxyd geblieben sein, die zur Bildung von gewöhnlichem Selenit führen, so wird mit Salpetersäure ausgewaschen und man erhält dann ein Produkt, das nach dem Absaugen und Trocknen folgende Analysenresultate gibt:

1. 0.7433 g ergaben 0.1741 g Selen und 0.6982 g PbCrO_4 .
2. 1.0001 g „ 0.2309 g „ „ 0.9411 g PbCrO_4 .

Berechnet für

Gefunden:

$\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$:	I.	II.
$\text{Pb}_2 = 60.43$	60.18	60.28
$\text{Se}_2 = 23.10$	23.42	23.09
$\text{O}_7 = 16.47$	—	—
100.00		

Das Selen wurde nach Fällung mit Jodkalium und Salzsäure als solches gewogen nach der Methode von GOOCH und PEIRCE,¹ das Blei wurde als Chromat bestimmt, indem das Jodid mit Salpetersäure zersetzt und letztere durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Natriumacetat Kaliumbichromat zugefügt.

Abgesehen von der gleichen Zusammensetzung sind auch die Reaktionen der Verbindung denen der von mir früher beschriebenen gleich.² Man erhält beim Erhitzen auf 200° auch hier die weiße isomere Verbindung, so daß kein Zweifel über die Identität der auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte walten kann.

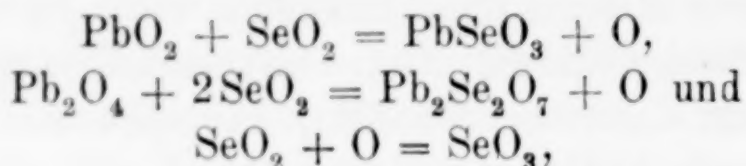
Es ist bekannt,³ daß Bleisesquioxyd sich mit Mineralsäuren in Oxyd und Dioxyd spaltet, während organische Säuren infolge Reduktion des zunächst gebildeten Dioxyds nur das niedrigere Oxyd liefern; man könnte deshalb annehmen, daß auch bei der Einwirkung von seleniger Säure primär Dioxyd entstände und daß letzteres dann unter Bildung der gelben Verbindung reagiere. Daß sich die Reaktion tatsächlich anders abspielt, ergibt sich aus folgender Betrachtung: Ich habe gezeigt, daß sich bei der Einwirkung von seleniger Säure auf Bleidioxyd je nach den Bedingungen

¹ GOOCH und PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 249.

² MARINO, l. c.

³ WINKELBLECH, *Journ. prakt. Chem.* [1] **10**, 227.

verschiedene Mengen von Bleiselenit und des gelben Salzes bilden. Es überwiegt also die eine oder die andere der Reaktionen:



so daß in beiden Fällen der in Freiheit gesetzte Sauerstoff durch Bestimmung der Selensäure gemessen werden kann. Das heißt: Wenn die selenige Säure mit dem Bleisesquioxid reagiert, so wird im Filtrat keine Selensäure auftreten. Tatsächlich finden sich minimale Mengen davon, wenn die Einwirkung des Alkalis sehr lange andauert, wenn die Temperatur zu hoch steigt oder wenn man zuviel Salpetersäure zugibt.

So ergaben 12 g noch feuchtes Sesquioxid 8 g $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ und 0.98 g PbSeO_3 , berechnet aus der Menge des in verdünnter Salpetersäure löslichen Bleisalzes. Aus der Mutterlauge wurde die selenige Säure nach Ansäuern mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Entfernung des letzteren durch Eindampfen wurde die Selensäure durch Salzsäure und Jodkalium reduziert. Man erhielt so nur Spuren von Selen.

Diese Versuche zeigen, daß die selenige Säure mit dem Sesquioxid zu einer Verbindung zusammentritt, aus der die beiden Komponenten unverändert zurückerhalten werden können; man sieht daraus, wie wenig gerechtfertigt die Auffassung von DEBRAY ist, wenn er das von WINKELBLECH und HAUSMANN erhaltene gelbrote Pulver für ein Gemisch von Bleioxid und Bleidioxid erklärt.

2. Einwirkung von seleniger Säure auf Thalliumsesquioxid.

Das Salz, welches man durch Einwirkung von seleniger Säure auf Bleisesquioxid erhält, unterscheidet sich auffallend von den entsprechenden Seleniten, die man aus den gewöhnlichen Sesquioxiden gewinnt. Bei letzteren kennt man, je nach der angewandten Menge seleniger Säure, neutrale, basische und saure Salze, z. B. bei den Seleniten des Eisens, Aluminiums, Chroms, Kobalts, Cers, Yttriums, Lanthans usw.¹ Im obigen Falle dagegen ist es unter keinen Umständen möglich, einen von der Verbindung $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_2$ verschiedenen Typus zu erhalten. Dieses Molekularverhältnis ist

¹ L. J. NILSON, Transactions de la Société Royale des Sciences d'Upsala, 1875, II.

demnach charakteristisch für den dritten Typus von Dioxyden, den ich in meiner oben zitierten Abhandlung gekennzeichnet habe. Auch muß in diesem Falle die Art der Verkettung zwischen Sauerstoff und Metall völlig verschieden sein von der in den anderen Sesquioxiden anzunehmenden, obwohl das Atomverhältnis von Metall und Sauerstoff dasselbe ist.

Um die Berechtigung der Annahme eines solchen neuen Typus weiter zu prüfen, schien es mir wünschenswert, das Verhalten eines Sesquioxids zu untersuchen, welches voraussichtlich mit seleniger Säure ausschließlich ein neutrales Selenit liefern würde, auch bei Gegenwart eines Überschusses der Säure. Hierfür schienen das Thallium und das Zinn geeignet; das Thalliumsesquioxyd aus dem Grunde, weil es bei denselben Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen wie das Bleisesquioxyd ebenfalls ein Selenit gibt, das kein Krystallwasser enthält. Da das Thalliselenit nicht bekannt ist, so seien einige Angaben über seine Darstellung gemacht.

Man stellt das Thallosulfat durch Lösen von metallischem Thallium in Schwefelsäure dar. Das in Wasser suspendierte Salz wird durch einen langsamen Chlorstrom in Thallisalz umgewandelt. Der Überschuss des Chlors wird durch Kochen entfernt und die Lösung in einem Überschuss von gut gekühltem Ammoniak eingegossen. Das noch feuchte Sesquioxyd wird mit einem Überschuss einer konzentrierten Lösung von seleniger Säure gekocht, bis sich das braune Oxyd in eine weiße, krystallinische Masse verwandelt hat.

- I. 0.6730 g ergaben 0.2035 g Se und 0.5632 g TlJ.
 II. 0.7500 g „ 0.2269 g Se „ 0.6272 g TlJ.

Berechnet für $\text{Tl}_2(\text{SeO}_3)_3$:

Gefunden:

Tl = 51.70

51.58 51.50

Se = 30.05

30.23 30.29

O = 18.75

— —

Zur Analyse wurde die Substanz mit einem kleinen Überschusse einer 10%igen Kalilauge erwärmt und der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen. Im Filtrat bestimmte man das Selen nach der Methode von GOOCH und PEIRCE nach Ansäuern mit Salzsäure. Das Thallioxyd wurde in verdünnter Schwefelsäure (1:3) gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure reduziert. Nach Entfernung des Überschusses derselben wurde das Thallium als Jodür

gefällt¹ und dieses erst mit einer 1%igen Jodkaliumlösung, dann mit 80%igem Alkohol gewaschen und bei 150° getrocknet.

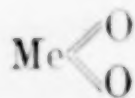
Thalliumselenit ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salpetersäure und wird leicht durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt. Mit Alkalien bildet sich das Sesquioxyd und selenige Säure. Ich habe in keiner Weise feststellen können, ob in diesem Falle eine analoge Spaltung eintritt wie beim Ferrisulfit; eine solche ist aber durchaus wahrscheinlich, da, wie noch nicht abgeschlossene Versuche gezeigt haben, die Existenz einer entsprechenden Manganverbindung MnSe_2O_6 möglich erscheint.

3. Einwirkung von seleniger Säure auf Zinnsesquioxyd.

Die Zusammensetzung des Thalliselenits zeigt, daß Thalliumsesquioxyd und Bleisesquioxyd verschieden konstituiert sind. In der Hoffnung ein dem Bleiselenit analoges Salz darstellen zu können, liefs ich die selenige Säure auch auf Zinnsesquioxyd einwirken, in der Erwägung, daß das Zinn als Homologes des Bleis zweifellose Analogien mit diesem besitzt. Ich habe aber bisher keine übereinstimmenden analytischen Resultate erhalten können, da die Gewinnung eines reinen Sesquioxyds ziemlich schwierig ist. Stellt man es aus Zinnchlorür und Ferrihydroxyd dar, so schließt es stets wechselnde Mengen Eisenoxydul ein, wodurch bei der Bildung des Selenits zugleich etwas Selen mitgefällt wird. Ich versuche jetzt das Zinnsesquioxyd auf einem anderen Wege zu gewinnen und glaube Anzeichen dafür zu besitzen, daß die Reaktion mit seleniger Säure hier analog verläuft wie beim Bleisesquioxyd.

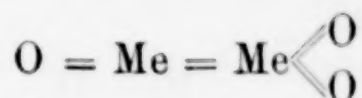
4. Über die Konstitution des Bleisesquioxyds.

Läfst man schweflige Säure auf die Sesquioxyde der Eisen- gruppe einwirken, so entstehen Sulfite und Dithionate der Oxydule als Zersetzungsprodukte der der höheren Oxydationsstufe entsprechenden Sulfite. Ich habe nun gezeigt, daß drei verschiedene Typen von Dioxyden existieren, von denen der eine, der wahrscheinlich der Struktur

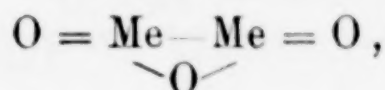


¹ BAUBIGNY, *Compt. rend.* 113, 547.

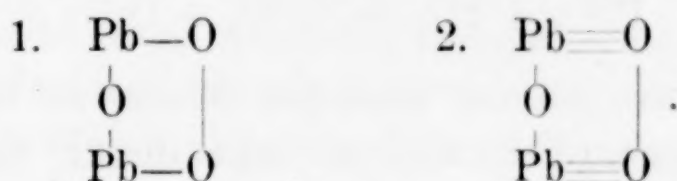
entspricht, zur Bildung von Dithionat Veranlassung gibt. Eine solche Atomgruppierung wird daher mit aller Wahrscheinlichkeit stets dann vorauszusetzen sein, wenn ein Sesquioxid bei der Einwirkung von schwefliger Säure Dithionat liefert. Es ist daher in diesem Falle die Strukturformel



viel angemessener als die bisher gewöhnlich angenommene:



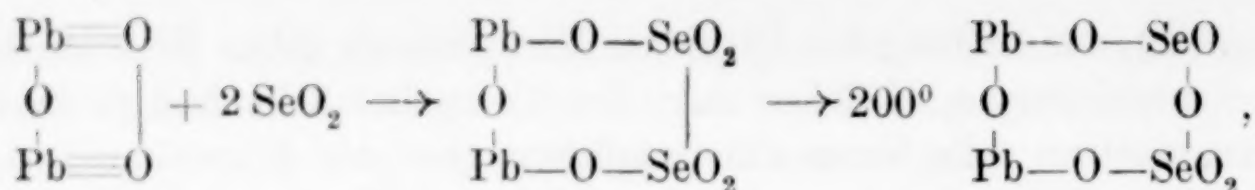
die die experimentellen Tatsachen nicht erschöpfend darstellt. Ferner ergibt sich aus der vorliegenden Untersuchung die Existenz einer zweiten typischen Gruppierung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die beiden Metallatome durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms aneinander gebunden sind, nach einer der beiden Formeln:



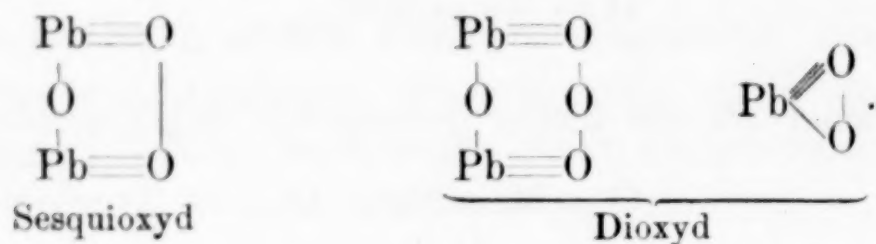
Die Formel 1 wird sowohl durch die Synthese des Selenits, als auch durch das Verhalten des Bleidioxids gegen konzentrierte Lösungen von seleniger Säure wenig wahrscheinlich gemacht. In beiden Fällen entsteht das von der asymmetrischen selenigen Säure sich ableitende Salz. Wenn man einerseits in bezug auf die Verkettung Blei—Sauerstoff den gleichen Kern hat, so beobachtet man andererseits in bezug auf die selenige Säure den Übergang von der symmetrischen zur unsymmetrischen Form oder mit anderen Worten: In beiden Fällen hat man denselben Reduktionsgrad in bezug auf das Blei und denselben Oxydationsgrad in bezug auf das Selen. Die einzige Verschiedenheit besteht darin, daß beim Dioxid ein Atom Sauerstoff frei wird. Hiernach ist es berechtigt, für das Sesquioxid und das Dioxid denselben Strukturtypus anzunehmen.

Andererseits sieht man, daß das Bleisesquioxid die Fähigkeit besitzt, die symmetrische selenige Säure in die unsymmetrische umzulagern, also in ein Oxydationsprodukt, und zwar ohne daß die ihm eigene Atomgruppierung zerstört wird.

Die Strukturformeln, die diese Verhältnisse am besten ausdrücken, wären folgende:



während die Beziehungen zwischen Sesquioxyd und Dioxyd folgendermaßen auszudrücken wären:



Die beiden letzten Formeln sind aus dem Verhalten des Dioxyds gegen Reduktionsmittel abgeleitet, welche in verschiedener Weise, je nach ihrer reduzierenden Fähigkeit reagieren. Ist dieselbe erheblich, wie bei der schwefligen Säure, so findet eine weitgehende Zertrümmerung des Moleküls statt:



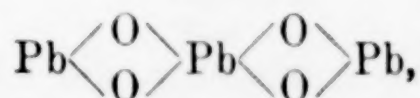
ist sie geringer, wie bei der selenigen Säure, so bleibt der Kern des Moleküls unangegriffen und es tritt direkt Salzbildung ein, indem ebenfalls ein Atom Sauerstoff entweicht:



Diese Verhältnisse sprechen deutlich für die Existenz von einfachen und von Doppelmolekülen des Dioxyds, und man kommt zu der Auffassung, daß bei gewöhnlicher Temperatur und hinreichender Konzentration Doppelmoleküle beständig sind, während die einfachen Moleküle nur bei Gegenwart von ziemlich energischen Reduktionsmitteln und bei geeigneter Verdünnung existieren. Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, daß man, wenn die Konzentration der selenigen Säure kaum ausreicht, um die Reduktion einzuleiten, hauptsächlich, analog wie beim Sulfit, das gewöhnliche Bleiselenit erhält. Wenn letzteres im Falle mittlerer Konzentration der selenigen Säure in Mischung mit dem Sequioxyd-Selenit auftritt, so beweist dies, daß gleichzeitig die polymere Form neben der gewöhnlichen bestehen kann, wodurch die Hypothese von der Existenz der beiden Isomeren für das Bleidioxyd noch eine bessere Stütze erhält.

Die obigen Betrachtungen zeigen ferner, daß die bis heute angenommene Konstitution des sogenannten Bleimetaplumbats und

vielleicht auch die der Plumbate überhaupt nicht den Tatsachen entsprechen kann. Wie bekannt erhält man Plumbate durch Einwirkung von Alkalien auf Bleidioxyd; man unterscheidet davon zwei Kategorien.¹ Die eine umfaßt die Verbindungen $\text{PbO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$, Derivate des Hydrats $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; es sind dies die Metaplumbate $\text{O}=\text{Pb} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OM} \\ \diagdown \text{OM} \end{smallmatrix}$, zu denen als erster Repräsentant das „Bleimeta-plumbat“ PbO_3Pb oder Bleisesquioxyd gehören soll. Zur zweiten Kategorie gehören die „Orthoplumbate“ und als erstes Glied die Mennige als Derivat einer hypothetischen Säure $\text{Pb}(\text{OH})_4$, der Orthobleisäure:



ebenso wie man nach KASSNER² im Sinne dieser Formel auch Verbindungen Pb_4O_6 , Pb_5O_7 usw. als Salze betrachten kann, die man sonst oft für Additionsprodukte von Pb_3O_4 mit PbO gehalten hat.

Man will also zum Ausdruck bringen, daß das „Bleimeta-plumbat“ sich chemisch wie ein Salz³ verhält, da es bei Einwirkung von Salpetersäure Bleinitrat gibt und braune „Bleisäure“ abscheidet, ebenso wie etwa das Carbonat unter denselben Umständen Nitrat und Kohlensäure liefert. Aber nach dem Gesagten ist es klar, daß man zwischen dem von WINKELBLECH, HAUSMANN und von mir erhaltenen Bleisesquioxyd und dem Metaplumbat von FRÉMY unterscheiden muß. Das erstere zersetzt sich mit Säuren in einer sekundären Reaktion infolge der Unbeständigkeit der Verbindung; tatsächlich genügt es die Säure in geeigneter Weise zu variieren, um den basischen Charakter des Sesquioxyds in die Erscheinung treten zu lassen, ohne, daß man dabei von einer Komplexbildung sprechen kann; man muß es daher nicht als ein Salz des Dioxyds, sondern als ein Sesquioxyd mit schwach basischer Funktion betrachten.

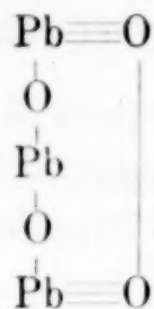
Eine andere Konstitution muß dagegen das Metaplumbat besitzen und zwar zweifellos infolge intramolekularer Veränderungen, die durch die hohe Konzentration des Alkali und die hohe Temperatur verursacht werden. Tatsächlich ergibt sich aus den Arbeiten

¹ MOISSAN, *Traité de chimie minérale* IV, p. 996.

² KASSNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 192. 321; *Arch. Pharm.* **228** (1890), 171.

³ TREADWELL, *Lehrbuch der analyt. Chemie* I, S. 143.

VON BELLUCCI UND PARRAVANO,¹ daß das Bleimetaplumbat von FRÉMY, $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten ist als das Bleisalz einer komplexen Hexaoxybleisäure $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{Pb}$, analog den Platinaten oder Stannaten. Nach der vorliegenden Untersuchung ist es auch nicht unwahrscheinlich, daß man die Mennige im Sinne der Formel



zu interpretieren hat, eine Auffassung, die ich auf experimentellem Wege zu bestätigen hoffe.

Ich bin mit weiteren Untersuchungen beschäftigt, die eine gründlichere Klärung der in vorliegender Mitteilung behandelten Verhältnisse bezwecken.

¹ BELLUCCI UND PARRAVANO, *Gazz. chim. ital.* **35** (1905), 500.,

Florenz, Laboratorio di chimica generale del R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1909.

Über das Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagerstätten.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln.

In der chemischen Geologie der Kalisalzlagerstätten hat die Synthese die Analyse überholt. Als vor einigen Jahren unter den Auspizien der Herren RINNE, VAN'T HOFF und PRECHT ein Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten zusammentrat, wurde daher die Förderung der analytischen Untersuchung unserer natürlichen Salzvorkommnisse als wichtiges Ziel bezeichnet, zumal der lebhafte Abbau manche charakteristische Aufschlüsse dieser Naturdenkmäler zu vernichten droht. Für die analytische Ergänzung unserer Wissenschaft von den Kalisalzlagern kommen hierbei vor allem die in untergeordneter Menge vorliegenden, meist wertlosen Stoffe in Frage, da an der Kenntnis der Hauptbestandteile der Bergbau und die Technik bereits interessiert war. Die nachfolgende Untersuchung beschäftigt sich vornehmlich mit dem Vorkommen und der Verbreitung von Ammoniak in den Kalisalzlagern. Obgleich es sich hier stets um nur äußerst geringe Mengen handelt, hat sich eine deutliche Differenzierung in seinem Vorkommen gezeigt, welche in ihrer Abhängigkeit von der Verbreitung der Hauptbestandteile zu einer synthetischen Ergänzung der vorliegenden analytischen Arbeit einladet.

Salmiak ist als Begleiter von Salz schon 1834 von A. VOGEL aufgefunden worden,¹ und zwar in dem Kochsalz von Friedrichshall in Württemberg, im Steinsalz von Hall in Tirol und in den Salinen Rosenheim, Kissingen, Oeb und Dürkheim, während in den Mutter-

¹ *Journ. prakt. Chem.* 2 (1834), 290.

laugen von Rosenheimer und Kissinger Sole nichts davon wahrzunehmen war. Die Mengen können zum Teil nicht unbeträchtlich gewesen sein, da Salmiak unmittelbar als weißer Sublimationsanflug erkannt wurde. Auf das Vorkommen von Ammoniak in den Kalisalzen hat zuerst W. DIEHL¹ aufmerksam gemacht, der in einem natürlichen Carnallit 0.01 ‰, in einem künstlichen Carnallit 0.015 ‰ Ammoniumchlorid fand. Nach TH. NEIMKE² sind in künstlichen Carnalliten von Leopoldshall bis zu 0.8 ‰ Ammoniumchlorid, in den natürlichen Carnalliten 0.03—0.27 ‰ enthalten. Eine von STOLLE³ vorgenommene Prüfung Neustadtfurter Salze ergab für den Rohcarnallit bis zu 0.008 ‰, für den künstlichen Carnallit bis zu 0.012 ‰ Salmiak. Die Endlauge war ammoniakfrei. Ein besonderes Präparat künstlichen Carnallits enthielt sogar 3.8—4.8 ‰ Ammoniumchlorid. Auf eine solche Anreicherung von Salmiak machte ferner H. ERDMANN⁴ aufmerksam, der beobachtete, wie beim Umkrystallisieren von Carnallit zum Zwecke der Gewinnung eines rubidiumreichen Materiales das Ammonium diesem Elemente folgt.

Auf ein Vorkommen von Nitrat und Nitrit in den Kalisalzlagern scheint bisher noch nicht geachtet zu sein, wiewohl diese, wie das Ammoniak, als Indikatoren für das frühere Vorhandensein organischen Lebens ebenfalls Interesse verdienen.

I. Probenahme.

Von uns wurden Profile durch die Kalisalzlagerstätten zu Staßfurt und zu Vienenburg systematisch durchanalysiert. Das Staßfurter Lager wurde als klassisches Beispiel für ein wesentlichen Störungen nicht ausgesetzt gewesenes Kalilager mit normaler Schichtenfolge gewählt. Maßgebend war dabei ferner, daß daselbst ein übersichtliches Profil im Kgl. Berlepsch-Bergwerke aufgeschlossen und von Herrn Professor RINNE für Probenahmen mit Meterzahlen versehen war. Von demselben Profil hat Herr Dr. BOEKE⁵ Proben für eine Untersuchung der Verbreitung des Broms genommen, so daß unsere Resultate unmittelbar vergleichbar sind. Da das Lager durch den Gebirgsdruck in einem Winkel von 45° aufgerichtet ist, so durchquert man die Schichtenfolge vollständig, wenn man es in

¹ *Chemiker-Ztg.* 13 (1889), 64.

² *Chemiker-Ztg.* 15 (1891), 915.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* 1891, 625.

⁴ *Zeitschr. f. Naturwissenschaften* 68 (1895), 277.

⁵ *Zeitschr. f. Krystallographie* 45 (1908), 346.

der Horizontalebene schneidet. Der Nullpunkt der RINNESchen Skala (vgl. Fig. 1) liegt ca. 40 m innerhalb des, das Liegende des Kalilagers bildenden, älteren, reich mit Anhydritschnüren durchsetzten Steinsalzes. Das Profil liegt von 0 bis ca. 170 m auf der 394 m-Sole, etwa 830 m nördlich vom Schachte entfernt; bis zu der Meterzahl 93 bildet es die Wand einer „Bergemühle“, d. h. einer im älteren Steinsalze ausgesprengten, weiten Halle; das hierbei gewonnene feste Steinsalz wird als „Bergeversatz“ zur Ausfüllung der an anderen Stellen durch Kalisalzabbau gebildeten Hohlräume verwendet. Bei 155 m ist die normale Schichtfolge: Älteres Steinsalz

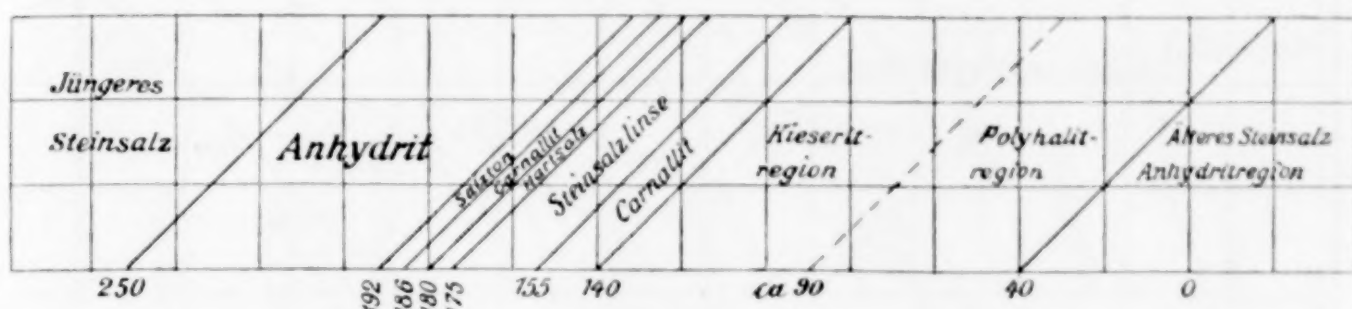


Fig. 1.

(Anhydritregion), Polyhalitregion, Kieseritregion, Carnallit unterbrochen durch eine in den Carnallit eingelagerte Steinsalzlinsen von etwa 20 m Horizontaldurchmesser. Die Fortsetzung des Profils und die Ergänzung nach rückwärts bis zum Punkte 140 m (Carnallit, Hartsalz, Carnallit bis zum Salzton) findet sich in einer höheren Lage bei 388 m Tiefe, weil der untere Teil bereits abgebaut ist. Ebendort findet sich lokal angereichert ein reiner Sylvin. Die Proben 1—11 und 14 sind in 394 m Tiefe, die Proben 12 und 13, 15—17 sind bei 388 m genommen worden. Die Proben 18—20 aus dem Kontakt zwischen Carnallit und Salzton entstammen der unteren Tiefe, aber einer außerhalb des Profils liegenden, 930 m nördlich vom Schachte befindlichen Stelle. Der Salzton ist in den Kaliabbauen vielfach unzugänglich, weil er bei seiner brüchigen oder plastischen Beschaffenheit keinen Halt bietet und daher sogleich verzimmert zu werden pflegt. Zur Zeit unserer Probenahme — Herbst 1907 — lag im Berlepsch-Bergwerke in 325 m Tiefe ein Salzton eben noch frei. Von dort stammen die Proben 21—25, die als Fortsetzung des RINNESchen Profils bis ca. 195 m einen vollständigen Querschnitt des Salztones bis zum Anhydrit bilden. Die Proben aus dem Anhydrit und dem jüngeren Steinsalz (Probe 26 bis 31; ca. 207—260 m RINNEScher Zählung) wurden auf der vierten Hauptsohle in 406 m Tiefe entnommen. Von den photographischen

Aufnahmen (vgl. Tafel I u. II) stellt die erste ein typisches älteres Steinsalz dar bei 20 m RINNEScher Zählung. Man erkennt in dem hellen Salze die dunkeln Anhydritschnüre. Das zweite Bild zeigt im Übergange zur Kieseritregion in dem Steinsalz die hellen Streifen von Kieserit, der durch Verwitterung bereits in wasserreicheres

N

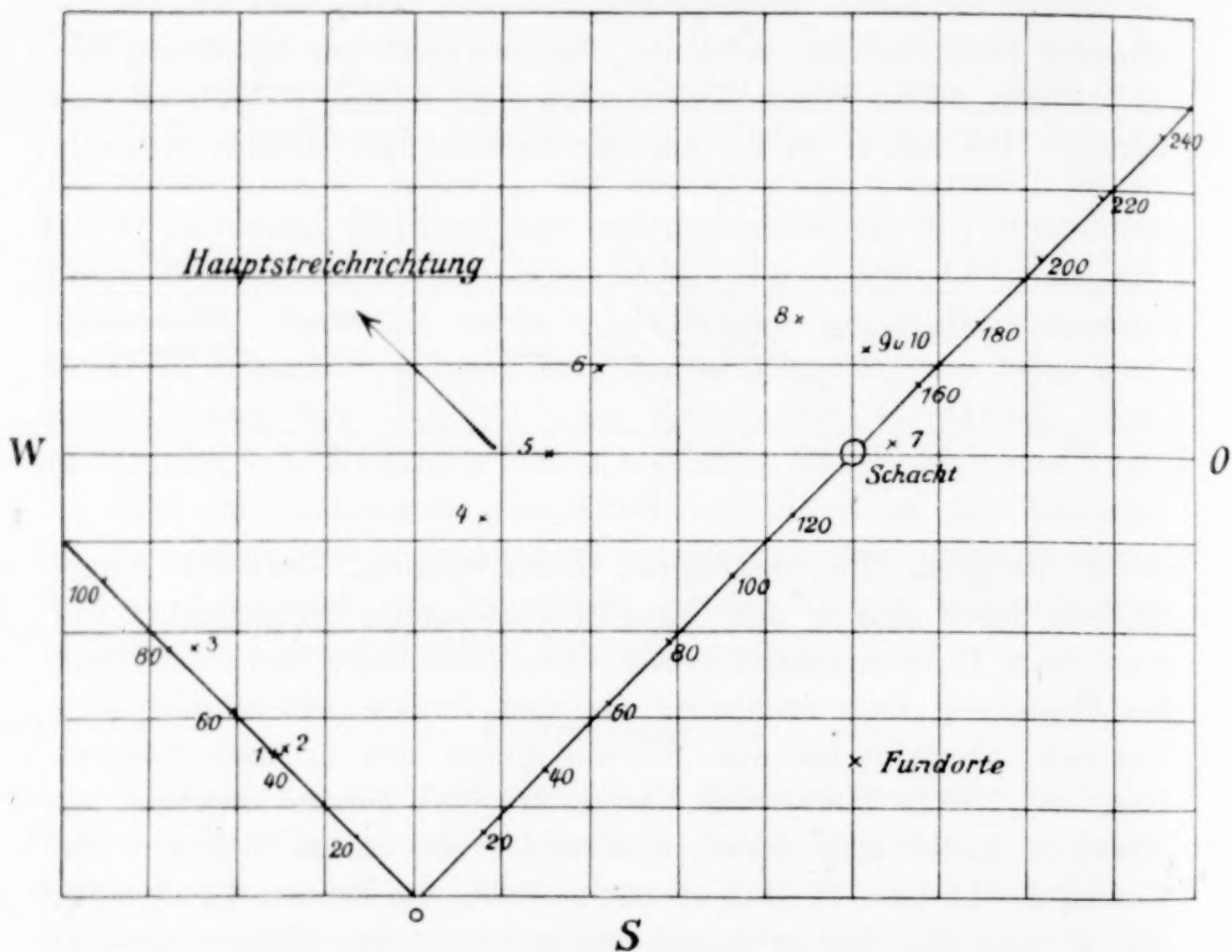


Fig. 2.

Magnesiumsulfat übergegangen ist. Auf der dritten Aufnahme sieht man die breiten Bänder des hochprozentigen roten Carnallits im Hangenden des Carnallitlagers dicht unterhalb des Salztones.

Das zu dem Kgl. Kaliwerke Hercynia gehörende Vienenburger Lager kann als Beispiel für eine durch spätere Störungen stark beeinflusste Lagerstätte von großer Mannigfaltigkeit und verschiedenem Alter der Schichten gelten. Während in Staßfurt nur mit einem Carnallitlager und zwei Steinsalzschiechten zu rechnen ist, finden sich in Vienenburg drei verschiedene Carnallitschichten und vier verschiedene Steinsalzschiechten. Das Lager ist durch den Gebirgsdruck nahezu senkrecht aufgerichtet; man erhält bei der Horizontal-durchquerung also ein vollständiges Profil vom liegenden älteren

Steinsalz bis zum hangenden jüngeren Steinsalz mit senkrecht einfallenden Schichten. Ein solches Profil war auf der Hercynia nicht aufgeschlossen; vielmehr mußten die Proben von zum Teil weit voneinander entfernten Stellen der Schichten genommen werden. Zur Zusammenstellung der Fundorte zu einem Querprofil denkt man sich im Grundriß des Lagers zu der als Ordinatenachse dienenden, südost-nordwestlichen Hauptstreichrichtung des Lagers als Abszissenachse eine Senkrechte gezogen, die den Einfahrschacht (Schacht II

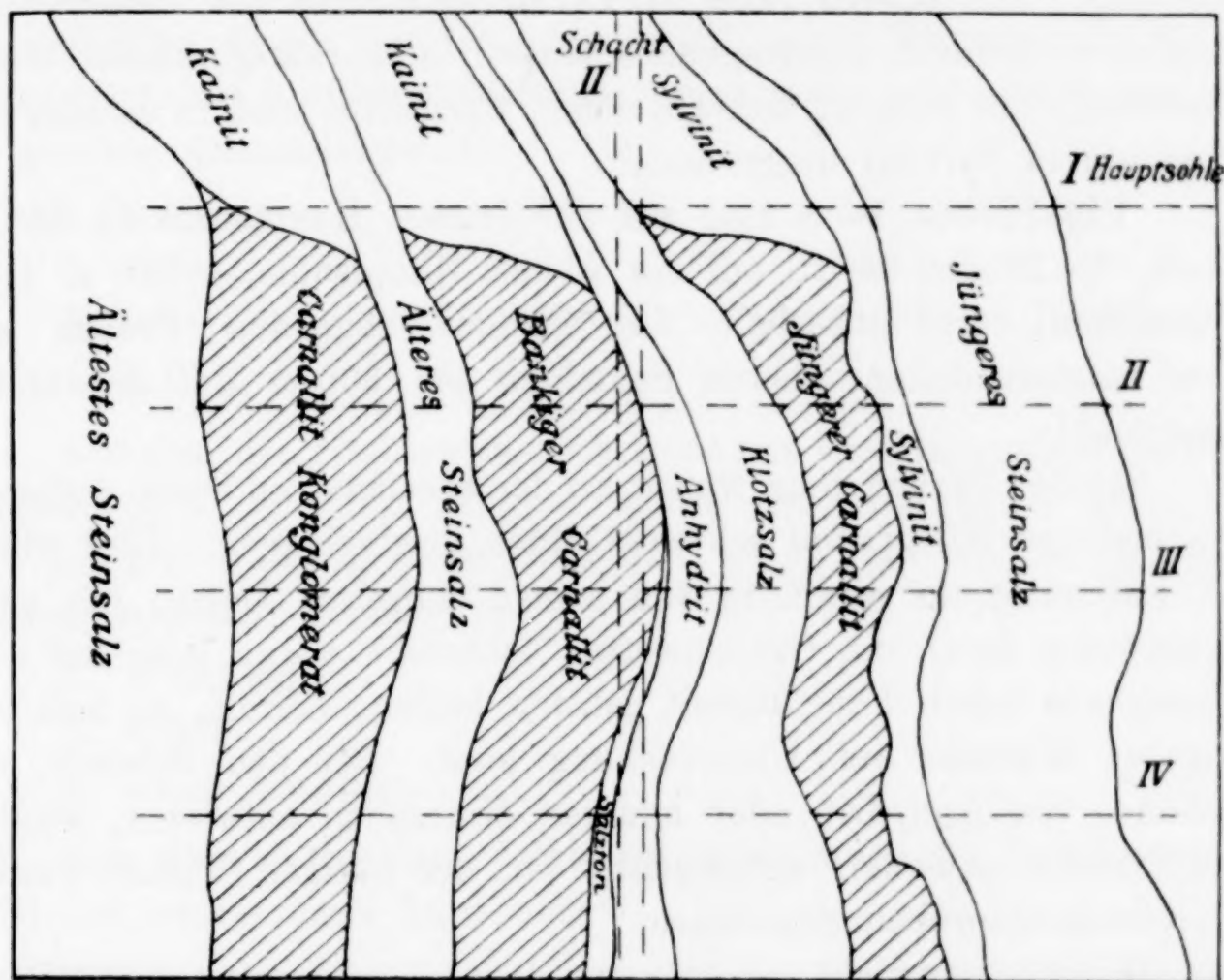


Fig. 3.

Profil der Vienenburger Lagerstätte 1:3000 nach „Deutschlands Kalibergbau“, Festschrift, Berlin 1907.

des Vienenburger Werkes) schneidet. Als Nullpunkt dient der Fundort der ersten Probe, 4 m im ältesten Steinsalz (vgl. Fig. 2). Die Projektion sämtlicher Abszissen der Fundorte auf die Abszissenachse ergibt dann das einheitliche Profil. Einen Querschnitt durch das Lager zeigt Fig. 3.

Auf das liegende Steinsalz folgt zunächst ein Carnallit, der den Eindruck eines wieder zusammengeschweißten Carnallitgerölles macht und als Carnallitkonglomerat bezeichnet wird. Als nächste folgt eine zweite Steinsalzschieht, an die sich ein zweiter Carnallit

von deutlich geschichteter Struktur, „bankiger Carnallit“, anschließt. Als Kluftausfüllung findet sich hier ein Lager von bromführendem Bischoffit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Der Salzton ist wenig ausgebildet und an einer, außerhalb des Profils liegenden, höheren Stelle besser zugänglich. Der Salzton ist in normaler Schichtenfolge von Anhydrit bedeckt, auf den ein jüngeres, relativ kalireiches Steinsalz, das sogen. Klotzsalz folgt. Hieran schließt sich ein drittes Lager stellenweise sehr reinen jüngeren Carnallits, ein Sylvinitlager und das jüngste Steinsalz. Die oberen Teile der Carnallitschichten des Vienenburger Lagers sind durch eindringendes Wasser in charakteristischer Weise verändert: die älteren, kieseritreichen Carnallite sind in Kainit, die jüngeren in Sylvinit umgewandelt.

Die Proben 1—8 sind auf der dritten Hauptsohle in 385 m Tiefe, die Proben 9—18 auf der vierten Hauptsohle in 450 m Tiefe genommen; die außerhalb des Profils liegenden Proben aus den umgewandelten oberen Schichten bei 300 m auf der ersten Hauptsohle.

Bei der Probenahme wurde an der bezeichneten Stelle jedesmal ein mehrere Kilogramm schweres Stück losgeschlagen. Dies wurde im Laboratorium sorgfältig von seinen äußeren Teilen, die möglicherweise durch die Grubenwetter verändert waren oder auf dem Transporte durch Feuchtigkeit gelitten hatten, befreit, so daß nur frisches Material zur Untersuchung kam. Bei den Stücken, die Schnüre von Anhydrit oder anderen Mineralien aufwiesen, wurden die Schnüre gesondert untersucht. Von den übrigen Stücken wurden Durchschnittsproben genommen.

Wir möchten nicht verabsäumen, hiermit nochmals den Kgl. Berginspektionen zu Stafsurt und Vienenburg unseren besten Dank für die wertvolle Unterstützung bei den Probenahmen auszusprechen.

II. Prüfung auf Ammoniak.

a) Analytische Methoden.

Da die in Frage kommenden Ammoniakmengen im höchsten Falle 0.77 mg in 10 g Einwage betrugen, so waren die gewöhnlichen Methoden nicht brauchbar. Man mußte nach dem, der Genesis der Salzlager entsprechend naheliegenden Verfahren greifen, nach dem im Meerwasser der Ammoniakstickstoff bestimmt wird. Diese Methode, deren Prinzip die colorimetrische Bestimmung des abdestillierten

Ammoniaks ist, wurde neuerdings von E. RABEN¹ und ferner von W. E. RINGER und J. M. P. KLINGEN² sorgfältig geprüft.

Die zeitraubendste Schwierigkeit bestand für uns hierbei in der Beschaffung ammoniakfreien Wassers. Das mit stickstofffreier Kalilauge oder stickstofffreier Magnesia fraktioniert destillierte hiesige Wasser zeigte zwar in den späteren Anteilen zunächst keine Ammoniakreaktion. Wurden diese aber nochmals der alkalischen Destillation unter Bedingungen unterworfen, unter denen die Analyse der Salzproben zu erfolgen hatte, so trat von neuem Ammoniak auf. Das gleiche zeigte ein Göttinger destilliertes Wasser. Z. B. ergaben 4 l, mit Kalilauge destilliert. Fraktionen von je 100 ccm mit folgendem Ammoniakgehalt:

1. 0.20 mg	5. 0.066 mg	9. 0.007 mg
2. 0.20 „	6. 0.044 „	10. 0.002 „
3. 0.14 „	7. 0.026 „	11. keine Reaktion.
4. 0.10 „	8. 0.017 „	

150 ccm des Nachlaufes, aufs neue mit 5 g Magnesia destilliert, ergaben 0.007 g NH_3 . Hierauf wurde der gesamte Nachlauf von ca. 2 l mit Kalilauge destilliert und in je 100 ccm der folgende Ammoniakgehalt gefunden:

1. 0.020 mg
2. 0.007 „
3. keine Reaktion.

Von diesem Nachlauf enthielten nach erneutem Destillieren je 150 ccm immer noch Ammoniak:

Destilliert mit 5 g Magnesia . . .	ergaben sich 0.009 mg NH_3
„ „ 10 ccm 10%iger Kalilauge „ „	0.013 „ NH_3
„ „ 1 g Magnesia . . . „ „	0.012 „ NH_3

Das Wasser enthielt also eine ammoniaknachliefernde, vermutlich organische Substanz, von der sich grössere Wassermengen, wie wir sie benötigten, nicht mit hinreichendem Erfolge befreien ließen. Als allgemein zu empfehlende Vorsicht ergibt sich hieraus, daß man ein Gebrauchswasser nach dem negativen Ausfall einer Prüfung auf Ammoniak ohne vorhergegangene Destillation nicht unter allen Umständen als ammoniakfrei betrachtet.

¹ Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Abt. Kiel, N. F., 8 (1904), 83; Ebenda 8 (1905), 279.

² *Chemisch Weekblad* 5 (1908), 147.

Ausgezeichnet erwies sich das von KAHLBAUM in den Handel gebrachte Leitfähigkeitswasser, das seine Vorzüglichkeit neben der Sorgfalt bei der Reinigung in der Fabrik wohl besonders auch der Gute des Ausgangsmateriales verdankt. Das Wasser konnte meist ohne nochmalige Destillation verwandt werden; war eine solche nötig, so wurde unter Zusatz von Schwefelsäure destilliert. Es enthielt höchstens bis zu 0.004 mg NH_3 in 150 ccm, welcher Betrag von der in den Salzen gefundenen Ammoniakmenge abgezogen wurde. Im Laufe der Arbeit wurde das Wasser häufig auf seine Reinheit kontrolliert.

Zur Ausführung der Ammoniakbestimmungen wurden je nach dem eventuell durch einen Vorversuch ermittelten ungefähren Gehalt der Proben 1—10 g der gepulverten Salze mit 150 ccm reinen Wassers und 5 ccm 10%iger ammoniakfreier Kalilauge¹ in einem langhalsigen Jenenser Rundkolben von 500 ccm Inhalt destilliert. Ein vorheriges Vergiften der Probe mit Quecksilberchlorid, wie es in der Meerwasseranalyse zur Abtötung der Bakterien geschieht, war hier natürlich unnötig. Der Kolben trug einen Aufsatz, wie er bei KJELDAHL-Analysen zum Zurückhalten mitgerissener Laugentropfen verwendet wird, und hieran anschließend einen senkrecht absteigenden Kugelkühler. Das am unteren Ende ausgezogene Kühlerrohr reichte durch den Stopfen einer ca. 350 ccm fassenden Saugflasche bis auf deren Boden. Der Tubus der Saugflasche stand luftdicht mit einem VOLHARDSchen Zweikugel-Absorptionsfläschchen und dieses mit einem U-Rohr in Verbindung, das mit schwefelsäuregetränktem Bimstein beschickt war. Hierdurch wurde ein Ammoniakgehalt etwaiger von aussen in den Apparat eindringender Luft unschädlich gemacht. Die Ausführung der Destillationen fand in einem sonst nicht für Experimentalarbeiten benutzten Zimmer des Laboratoriums statt. Sämtliche Stopfen des Destillierapparates bestanden aus ausgesuchtem Kork. Die vorgelegte Saugflasche wurde mit 5 ccm Wasser und 2 Tropfen 1%iger Salzsäure, das VOLHARDSche Fläschchen mit ebenfalls verdünnter Salzsäure beschickt. Übrigens liefs sich in dieser zweiten Vorlage niemals Ammoniak nachweisen. Die Erhitzung wurde so geregelt, dafs in 20—30 Minuten ca. 90 ccm Destillat erhalten wurden.

¹ 100 g Kaliumhydroxyd aus der Kahlbaumschen Fabrik (Marke I a Merck) wurden in 2 l Wasser gelöst und hiervon 1 l abdestilliert. Das verbleibende Liter ist dann eine ammoniakfreie 10%ige Lauge.

Zum colorimetrischen Vergleich diente ein KRÜSS'sches Colorimeter mit LUMMER- und BRODHUN'schem Prismenpaar aus dem optischen Institut von A. Krüss, Hamburg, das sich dem einen von uns bereits früher bei Farbstoffuntersuchungen bestens bewährt hatte.¹ Zur bequemen Wiederholung der Einstellungen wurde der die Standardlösung enthaltende Colorimeterzylinder kommunizierend mit einer größeren Pipette verbunden, die gehoben und gesenkt werden konnte, so daß somit die Einstellung von beiden Seiten erreicht wurde. Jedes Colorimetergefäß faßte 100 ccm. Die Höhe der zu vergleichenden Schichten betrug etwa 15 cm; sie war somit viel geringer, als die bei den Meerwasseruntersuchungen gewählte Höhe von 40 cm, genügte aber bei der vorzüglichen Optik des Apparates auch zum Vergleiche sehr schwach gefärbter Lösungen durchaus. Das erhaltene Destillat wurde in einem Colorimeterzylinder gespült, mit 1 ccm reiner 10⁰/₀iger Kalilauge und 2 ccm NESSLER'schem Reagens versetzt und bis 100 ccm aufgefüllt. Als Vergleichsflüssigkeit diente eine entsprechend hergestellte Lösung, die 2 ccm der Standard-Chlorammoniumlösung mit einem Gehalte von 0.02 mg NH₃ enthielt. Die Mischungen wurden zu gleicher Zeit bereitet und nach 25 Minuten im zerstreuten Tageslichte verglichen. Nach 30—35 Minuten war die Einstellung nicht anders; wohl aber nach 15 Minuten, die zur vollen Ausbildung der Färbung nicht ausreichen. Das NESSLER'sche Reagens war nach einer von RINGER und KLINGEN mitgeteilten Vorschrift RABENS aus KAHLBAUM'schen Präparaten hergestellt.

1. 50 g Jodkalium werden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung zum Kochen erhitzt.

2. 25 g Quecksilberchlorid werden mit 300 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht.

3. Die kochende Lösung Nr. 2 wird unter Umschütteln in die kochende Lösung Nr. 1 eingegossen. Die erhaltene Mischung Nr. 3 wird durch Wasser abgekühlt.

4. Eine Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 600 ccm Wasser wird durch Destillation auf die Hälfte eingengt und die verbleibenden 300 ccm Lauge nach dem Erkalten mit Lösung 3 vereinigt, indem man diese durch ein angefeuchtetes Filter von dem Mercurijodidüberschuß in die Kalilauge filtriert. Man füllt die Lösung zu 1 l auf und befreit sie von einem gelblichen Niederschlage durch Fil-

¹ W. BILTZ, *Ber.* 38 (1905), 2965.

tration mittels Asbest. Das Reagens ist fast farblos und hält sich beim Aufbewahren im Dunkeln monatelang.

Zur Prüfung der Versuchsanordnung wurden einige Analysen mit Chlorammoniumlösungen bekannten Gehaltes gemacht. Als 150 ccm Wasser mit 0.020 mg NH_3 destilliert wurden, fanden sich colorimetrisch bestimmt im Destillate 0.022 mg NH_3 . Die Korrektur wegen des Ammoniakgehaltes des Wassers betrug 0.003 mg. Von 0.020 mg waren also 0.019 mg wiedergefunden. Ebenso fand man statt 0.040 mg in einem zweiten Versuche 0.041 mg NH_3 . Die Abweichungen in den gefundenen Ammoniakgehalten der Salzproben betrug bei verschiedenen unabhängigen Analysen bis höchstens 6% des Wertes, lagen also bei dem früher als Fehlergrenze des Colorimeters bestimmten Betrage von 5%. Bei den mit größerer Übung vorgenommenen späteren Bestimmungen erniedrigte sich die Grenze der Abweichungen noch mehr.

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Ammoniak- und Carnallit- bzw. Kaliumgehaltes wurden die Mehrzahl der Proben auf diese Stoffe analysiert. Es wurde nach dem von PRECHT angegebenen, in die „Zusammenstellung der in der Staßfurter Kali-Industrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden“ (Anhang 4 zu den Bestimmungen und Anweisungen des Kalisyndikats) aufgenommenen Verfahren in der von BOEKE¹ empfohlenen Modifikation gearbeitet. 10 g fein zerriebenen Salzes wurden mit 100 ccm absoluten Alkohols 15 Minuten in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm geschüttelt und 10 oder mehr ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titriert. Der gefundene Chlorgehalt entspricht dem im Alkohol löslichen Magnesiumchlorid und gestattet, vorausgesetzt, daß alles Magnesiumchlorid als Carnallit gebunden war, die Berechnung des Carnallitgehaltes. Bei Anwendung von 10 g Einwage, 100 ccm Extraktionsmittel und Titrierung von je 10 ccm ist, wenn p ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 verbraucht wurden, der Carnallitgehalt der Probe in Prozenten gleich $p \cdot 1.3896$. Über die Kompensation von Fehlerquellen hierbei vgl. bei BOEKE. Liegt freies Magnesiumchlorid vor, so ist die Methode nur im Verein mit einer gleichzeitigen Bestimmung des Kaliehaltes brauchbar.

Die Kaliumbestimmungen wurden bei kalireichen Proben ebenfalls im Anschlusse an die Syndikatsvorschriften mit der Überchlorsäuremethode ausgeführt.

¹ Zeitschr. f. Krystallographie 45 (1908), 368.

13.4550 g Salz oder mehr werden in 200 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und vorhandenes Sulfat heifs, fraktionsweise mit der auszuprobierenden Menge einer Lösung von 122 g krystallisiertem Bariumchlorid und 50 g konzentrierter Salzsäure in 1 l Wasser gefällt. Von der filtrierten, mit dem Waschwasser auf 500 ccm aufgefüllten Lösung werden zur Analyse 20 ccm oder mehr entnommen. Die Lösung wird mit einer zur Umsetzung aller Salze überreichlichen Menge Überchlorsäure (auf 0.5 g Salz 5—6 g einer 20%igen Überchlorsäure von SCHUCHARDT; $d = 1.125$) in einer Glasschale auf dem Wasserbadé eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weisse Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird mit 96%igem Alkohol ausgewaschen, dem 0.2% Überchlorsäure zugesetzt sind. Man übergiefst das Salz in der Schale zuerst mit etwa 20 ccm Alkohol, zerreibt tüchtig, reinigt weiter durch Dekantieren und bringt den Niederschlag auf ein alkoholfeucht bei 120—130° zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter. Schliesslich werden Filter und Niederschlag mit möglichst wenig reinem Alkohol ausgewaschen, wie vorher getrocknet und gewogen. Als Filter bevorzugten wir die Marke Munktell Nr. 0. Bei längerem Stehen schied sich aus dem Filtrate leicht noch ein wenig Perchlorat ab, das nachträglich gesammelt werden mufste. Bei Verwendung der angegebenen Menge Salz und Lösungsmittel entspricht 1 mg Kaliumperchlorat 0.1% KCl in der Probe. In mehreren Fällen wurde die Perchloratmethode durch die Platinchloridmethode kontrolliert.

Für die Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen war eine Einwage von 10 g erforderlich und es somit unbequem, die ganze Salzmenge durch Überchlorsäure zu zersetzen. Hier ging der Bestimmung als Perchlorat eine Anreicherung des Kaliums nach den Angaben von TREADWELL¹ voraus. Aus der Lösung von 10 g Salz in etwa 50 ccm Wasser wurde während 1—1½ Stunden durch Salzsäuregas die Hauptmenge Natriumchlorid gefällt, während das Kalium in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 95%igem Alkohol ausgewaschen; die Lösung zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Bariumchlorid von Sulfat befreit und das Filtrat abermals zur Trockne gedampft. Es hinterblieben nur noch 2—3% der angewandten Salzmenge, die sämtliches Kalium enthielten und mit Überchlorsäure, wie beschrieben, behandelt wurden.

¹ TREADWELL, Analytische Chemie II, S. 42, 4. Aufl., (1907).

Tabelle 1.
Analysen aus dem Stafsfurter Profil.

Nr.	Bezeichnung der Probe	m	mg NH_3 in 10 g	mg NH_3 in 10 g. Schnüre	K %	K % in den Schnüren	% Carnallit nach der Titration	% KCl ber.	% Car- nallit ber.	$\text{MgCl}_2 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$ ber.
1	Älteres Steinsalz	1	0.000	0.006						
2	"	2	0.000	0.012	0.006	0.013				
3	"	20	0.000	0.006						
4	Älteres Steinsalz mit besonders breiten Anhydritschnüre	30	0.000	0.011	0.014	0.048				
5	Älteres Steinsalz mit etwa Polyhalit	57	0.000							
6	Probe aus der Polyhalitregion	61	0.000	0.015						
7	Kieseritschnüre	74	0.005							
8	"	83	0.005	0.028	0.18	3.48				
9	Erster Carnallit	92	0.010							
10	Dicke Kieseritschnüre	103	0.006	0.020						
11	Dichter roter Carnallit mit etwas Kieserit	138	0.382	0.028	12.68	0.85	86.7	0.91	86.7	
12	Dichter roter Carnallit	142	0.435		11.34		79.2	0.35	79.2	
13	"	148	0.360		9.20		61.1	1.12	61.1	
14	Steinsalzzinse	169	0.003							
15	Hartsalz	182	0.008		9.94		2.1	18.4	2.1	

16	Reiner Sylvin	ca. 185	0.610	51.49	1.1	97.8	1.1
17	Carnallit dicht am Salzton	186	0.535	6.65	45.6	0.43	45.6
18	Carnallit mit Kieserit dicht am Salzton	186-187	0.770	7.66	51.7	0.72	51.7
19	Salzton im Kontakt	ca. 186-187	0.185	2.50	17.2	0.15	17.2
20	Salzton im Kontakt etwas höher	ca. 186-187	0.140	0.73	11.5	0.00	5.2
21	Harter Salzton	ca. 186-187	0.020	8.79	0.7	16.6	0.7
22	Salzton, schieferig	ca. 187	0.064	2.30	4.2	3.25	4.2
23	Weicher Salzton, lehmig	ca. 190	0.158	0.46	14.6	0.00	3.3
24	Harter Salzton dicht am Anhydrit	ca. 192	0.030	0.09	5.3	0.00	3.45
25	Anhydrit	ca. 195	0.007				
26	Anhydrit, typisch	ca. 207	0.007				
27	Anhydrit, grobkörnig	ca. 245	0.007				
28	Anhydrit ca. 1 m vom jüngeren Steinsalz	ca. 250	0.006				
29	Anhydrit, dicht, blaugrau im Kontakt	ca. 251	0.003				
30	Jüngeres Steinsalz, rot	ca. 252	0.008				
31	Jüngeres Steinsalz, weiß	ca. 260	0.003				
32	Dichter Polyhalit	aufserhalb	0.012				
33	Dichter Kieserit	des Profils	0.012				
34	Kainit, ganz rein	aus Neu-	0.130				
35	Tachhydrit	stafsfurt	0.006				

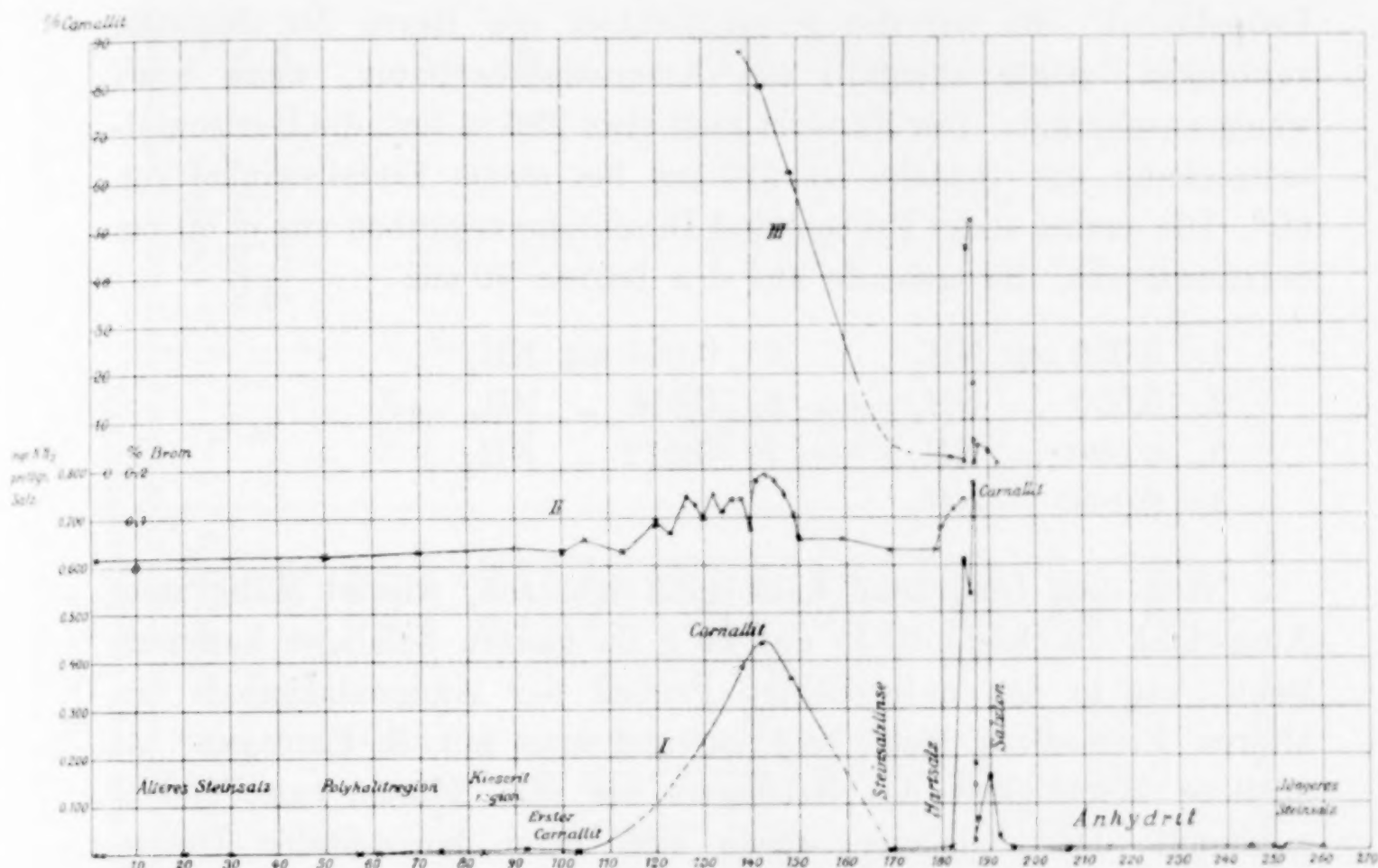
Handelte es sich um die Analyse von Schnüren, die merkliche Mengen von Eisen und Tonerde enthalten, so wurde vor der Fällung mit Bariumchlorid noch eine Fällung mit Ammoniak eingeschoben und die überschüssigen Ammoniumsalze entfernt. Unterläßt man diese Fällung, so enthält das Kaliumperchlorat Eisen. Die aus den Proben 2, 4 und 8 isolierten Perchloratmengen, soweit sie nur wenige Milligramme betrug, wurden spektroskopisch als Kaliumsalz identifiziert. Rubidium liefs sich darin nicht nachweisen. Der geringe Eindampfrückstand der benutzten Überchlorsäure war kaliumfrei.

b) Analysen der Stafsfurter Proben.

Die Analysen der Stafsfurter Proben sind in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengestellt. Neben der Bezeichnung der Proben findet sich die Meterzahl in RINNEScher Zählung; in der folgenden Spalte der Ammoniakgehalt in 10 g Einwage; daneben der Ammoniakgehalt in den Schnüren, wo solche vorlagen. Es folgt der Kaliumgehalt in Prozenten und der Carnallitgehalt, berechnet nach der Titration. Die Zahlen der Spalten, KCl berechnet, Carnallit berechnet und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berechnet, sind erhalten, indem man die dem gefundenen Kaliumgehalte entsprechende Menge Carnallit berechnete und diese mit der titrimetrisch gefundenen verglich. Überstieg die aus dem Kaliumgehalt berechnete diese, so wurde der Überschufs in Kaliumchlorid umgerechnet. Überwog jedoch der aus der Titration berechnete Carnallitgehalt, so wurde der Überschufs als freies Magnesiumchlorid in Ansatz gebracht. Bis zum Hangenden des Carnallits hat BOEKE ebenfalls Carnallitbestimmungen ausgeführt. Unsere Ergebnisse decken sich mit den seinigen, soweit die andere Art der Probenahme — BOEKE nahm das aus einem über die ganze Horizontalstrecke angelegten Schlitz abfallende Material — dies erwarten läfst.

Der Ammoniakgehalt des Salzlagers ist sehr wechselnd. Man sieht aus dem Diagramm (Fig. 4), wie er dem Carnallitgehalte folgt. Die älteren Steinsalze selbst sind frei von Ammoniak. Dagegen nicht die Schnüre. Dem scheint der dem Steinsalz gegenüber hohe Kaliumgehalt der Schnüre zu entsprechen. Nach dem von BOEKE bestimmten Magnesiumgehalt der dortigen Lagen zu schliessen, ist das Kalium hier ebenfalls als Carnallit gebunden. Bei dem Carnallit, Probe 11, dessen Schnüre relativ arm an Kalium sind, sind diese auch verhältnismäfsig arm an Ammoniak. Der Ammoniakgehalt

erreicht dann ein erstes Maximum inmitten des Carnallitlagers und fällt darauf in der Steinsalzzlinse und im Hartsalze fast auf Null. Ein zweites, höheres Maximum findet sich in der folgenden Carnallitschicht; auch der dort angereicherte Sylvin ist stark ammoniakhaltig; doch scheint dies ebenso, wie die Sylvinansammlung selbst, mehr zufällig zu sein; denn nicht der Kaliumgehalt an sich ist maßgebend, sondern der Carnallitgehalt. Dies folgt aus der Ammoniak-



—→ Meter Rinnescher Zählung vom Liegenden zum Hangenden

Fig. 4.

I Ammoniakkurve. II Bromkurve nach BOEKE. III Carnallitkurve.

armut des Hartsalzes, aus den nachstehenden Analysen der Vienenburger Lagerstätte und auch recht deutlich aus der Zusammensetzung der hier folgenden Salztone. Die teilweise noch mit Carnallit durchsetzten Salztone aus dem Kontakt sind noch stark ammoniakhaltig. Im Salztone selbst (Probe 21—24) haben wir ein deutliches Ammoniakmaximum und diesem entsprechend ein Carnallitmaximum, aber gar keinen Zusammenhang mit dem Kaliumgehalt. ZIMMERMANN zeigte, daß im Salztone freies Magnesiumchlorid vorhanden ist. Die vorliegenden Analysen beweisen das gleiche. Im Anhydrit und jüngeren Steinsalz finden sich nur unwesentliche Mengen NH_3 . Ebenso wenig enthalten die dichten, außerhalb des Profils gefundenen Kieserite und Polyhalite und ein Tach-

hydrit von Neustadtsfurt wesentliche Mengen; wohl aber ein reiner Kainit von eben dieser Lagerstätte. Aus dem Parallelismus von Ammoniak und Carnallit ist wohl mit Sicherheit zu entnehmen, daß jenes als Ammoniumcarnallit vorliegt. Hand in Hand mit der Verbreitung des Ammoniaks geht, wie man aus dem Diagramm ersieht, die des Broms als Bromcarnallit.

Eine weitere Folge von Salztonproben aus Friedrichshall bei Leopoldshall, die wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. JOHNSEN verdanken, zeigte ebenfalls ein Ammoniakmaximum, wenn auch wenig ausgeprägt. Der Fundort liegt etwa 296 m tief; die Horizontalerstreckung der Schicht ist 520 cm bei einem Einfallswinkel von 60° . Die ersten sechs Proben sind Durchschnittsproben aus je 80 cm Salztonstrecke, die siebente aus den letzten 40 cm.

1. 0.050 mg NH_3	5. 0.084 mg NH_3
2. 0.050 „ NH_3	6. 0.052 „ NH_3
3. 0.090 „ NH_3	7. 0.072 „ NH_3
4. 0.088 „ NH_3	

Nach dem Diagramm kann man schätzen, wieviel Milligramm Ammoniak durchschnittlich auf 10 g im ganzen Salzlager kommen, wenn, wie in den untersuchten Proben der Ammoniakgehalt des älteren Steinsalzes stets Null ist und man mit E. ERDMANN¹ als mittlere Mächtigkeit des Salzlagers bis zum Salzton rund 660 m annimmt. Das Salzlager würde sich beim horizontalen Durch-

schreiten demnach über $\frac{660 \text{ m}}{\sin 45^\circ} = 930 \text{ m}$ erstrecken. Der mittlere

Ammoniakgehalt berechnet sich als Quotient des durch Auszählen erhaltenen Inhaltes der von unserer Kurve abgegrenzten Fläche und der Horizontalerstreckung zu 0.016 mg. Die Zahl ist noch hoch gegriffen, weil wahrscheinlich an dem analysierten Profil das ältere Steinsalz stärker mächtig ist. Der mittlere Salzgehalt der Meere beträgt 35 g pro Liter. In einem künstlichen Meerwasser gleicher Konzentration, das man sich durch Auflösen der Salzlagerstätte in Wasser entstanden denken kann, wären also pro Liter 0.056 mg NH_3 . In dem Wasser der jetzigen Meere finden sich nach einer Zusammenstellung von RABEN allein an Ammoniak, das dem toten Bestandteil der Meere entstammt, etwa 0.2 mg. Wenn man weiter den Stickstoffgehalt der lebenden Organismen berücksichtigt, der sich wenigstens

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 21 (1908), 1691.

Tabelle 2.
Analysen aus dem Vienenburger Profil.

Nr.	Bezeichnung der Probe	m	mg NH ₃ in 10 g	% K	% Carnallit nach der Titration	% KCl ber.	% Carnallit ber.	MgCl ₂ · 6H ₂ O ber.
1	Ältestes Steinsalz	0	0.008					
2	Ältestes Steinsalz dicht am Kalilager	4	0.006	0.058				
3	Carnallitkonglomerat	6	0.682	10.93	71.7	1.58	71.7	
4	Älteres Steinsalz im Hangenden über dem unteren Kalilager	70	0.012					
5	Bankiger Carnallit	90	0.360	9.21	62.8	0.69	62.8	
6	Bischoffit	110	0.016					
7	Salzton, bituminös	148	0.094					
8	Anhydrit	156	0.054					
9	Klotzsatz	160	0.022					
10	"	160	0.039					
11	Klotzsatz dicht am jüngeren Carnallit	198	0.007	0.305	2.5	0.00	1.82	0.50?
12	Jüngerer Carnallit dicht am Klotzsatz	198.5	0.169	0.257	63.9	6.76	63.9	
13	Jüngerer Carnallit, gelb	200	0.148	12.55	60.3			
14	Jüngerer Carnallit, weiß	205	0.106	6.40	38.1	1.96	38.1	
15	Jüngerer Carnallit, rot unmittelbar am Sylvinit	206	0.145	9.87	64.5	1.50	64.5	
16	Sylvinit unmittelbar am jüngeren Carnallit ¹	206.5	0.000	18.19	1.7	34.2	1.7	
17	Sylvinit	208	0.004					
18	Jüngeres Steinsalz	217	0.009					
19	"	220	0.008					
20	Sylvinit sekundär aus jüngeren Carnallit	aufser- halb des Profils	0.093					
21	Salzton		0.333					
22	Dichter Salzton unmittelbar daneben		0.154					
23	Kainit, sekundär		0.185					
24	Blauer Sylvinit		0.029					

¹ Hier fanden sich schwebend entstandene, wohlausgebildete Anhydritkryställchen.

zum Teil in der Lagerstätte erhalten haben müßte, so liefert dieser Unterschied zwischen gefundenem und zu erwartenden Ammoniakstickstoff, indem er den Mangel organischen Lebens bei der Entstehung des Lagers bestätigt, einen Beitrag zu der von E. ERDMANN¹ kürzlich mit viel Erfolg verteidigten These, daß die deutschen Kalisalzlagerstätten nicht durch direkte Verdunstung von Meerwasser entstanden sind.

c) Analysen der Vienenburger Proben.

Die Verbreitung des Ammoniaks in der Vienenburger Lagerstätte entspricht durchaus der Stassfurter. In der Zeichnung des nach der vorstehenden Tabelle 2 entworfenen Diagramms (Fig. 5) wurden

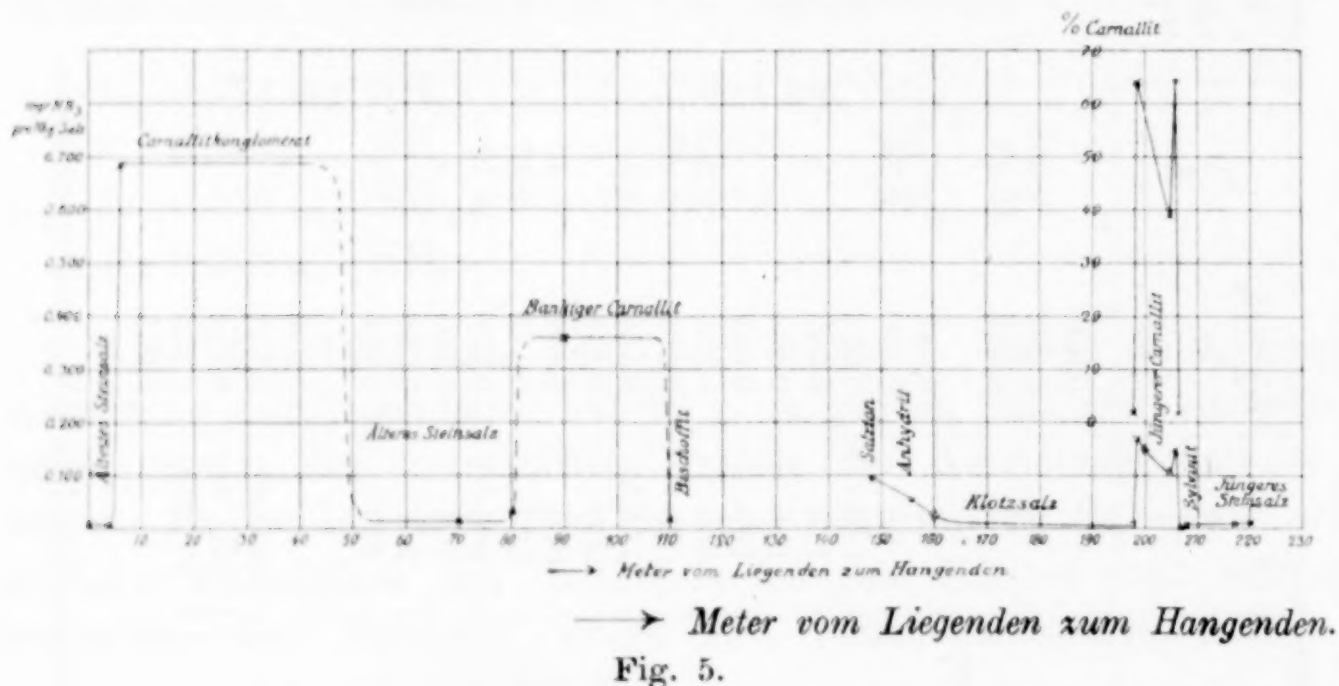


Fig. 5.

in Ermangelung zahlreicherer Proben von jeder Schicht die Mächtigkeiten der Schichten mitbenutzt. Beträchtliche Ammoniakmengen finden sich nur in den Carnallit führenden Lagen und in dem hier deutlich bituminösen Salzton. Unter den Carnalliten sind die jüngeren ammoniakärmer, als die älteren. Bei dem jüngeren Carnallit tritt die Abhängigkeit des Ammoniakgehaltes vom Carnallitreichthum sehr deutlich hervor; die Minima der Kurven fallen zusammen, während der im Hangenden benachbarte Sylvinit ammoniakfrei und das im Liegenden benachbarte Klotzsatz sehr ammoniakarm ist.

Unter den innerhalb der oberen, durch Wassereinbruch veränderten Schichten genommenen Proben fällt ein ammoniakreicher Kainit auf, der seinen Ammoniakgehalt wohl seiner Muttersubstanz,

¹ Zeitschr. angew. Chem. 21 (1908), 1685.

dem älteren Carnallit verdankt, und ferner zwei relativ sehr reiche Salztonproben.

III. Prüfung auf Nitrit und Nitrat.

Zur Prüfung auf Nitrit wurden von einer mit drei Tropfen 90%iger Essigsäure angesäuerten Lösung von 10 g Salz in 150 ccm Wasser 90 ccm abdestilliert und das Destillat nach RABEN mit 1 ccm Essigsäure und 1 ccm einer Lösung versetzt, die aus 1 g m-Phenylen-diaminchlorhydrat, 20 ccm 50%iger Schwefelsäure und 180 ccm Wasser bereitet war. Die Standardlösung enthielt in 1 Liter 0.0182 g Natriumnitrit, entsprechend 0.010 mg N_2O_3 in 1 ccm. Der colorimetrische Vergleich der schwach gelbrosa Färbungen wurde 2 Stunden nach der Mischung ausgeführt. Vorversuche ergaben, daß 0.01 mg N_2O_3 hiernach ohne Verlust im Destillate wiedergefunden werden, daß 0.005 mg N_2O_3 nachweisbar, aber nicht bestimmbar sind. Geprüft wurden die Proben des Stafsfurter Lagers Nr. 4, 8 und 9, 11—17, 21—24, 28, 30—31, 34; sowie die Schnüre zu 1, 6 und 8, doch sämtlich ohne Erfolg. Keine der das Lager bildenden Schichten enthält demnach nachweisbare Mengen von Nitrit.

Auf Nitrat wurde zunächst qualitativ mit Diphenylamin untersucht. Das Reagens bestand in einer Auflösung von 1 g Diphenylamin in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser, und wurde in bekannter Weise unter die zu prüfende Lösung geschichtet. 40 ccm Wasser mit einem Gehalt von 0.05 mg N_2O_5 , die als Natriumnitrat vorlagen, zeigte keine Reaktion. Ebensoviel Wasser mit 0.10 mg N_2O_5 ergaben sofort deutliche Reaktion. Anwesenheit von 10 g reinen Natriumchlorids stört die Reaktion nicht. Geprüft wurden von dem Stafsfurter Profil je 10 g der Proben 3, 6, 12, 14—16, 18—26, 29, 31—33, je in 40 ccm Wasser gelöst. Nur bei 22 und 23 trat Reaktion ein und zwar zeigte 23, der lehmige Salzton, einen starken blauen Ring, 22, der schieferige Salzton, einen schwachen blauen Ring, einem Gehalte von > 0.1 mg bzw. < 0.1 mg N_2O_5 , entsprechend. Es sind dies die beiden in der Mitte der Schicht liegenden Salztone, deren Ammoniakgehalt ein Maximum aufweist.

Zur quantitativen Bestimmung soll man nach Entfernung ursprünglich vorhandenen Ammoniaks das Nitrat mit einem Amalgam reduzieren und als Ammoniak abdestillieren. Es sind von RABEN, RINGER und KLINGEN für die Meerwasseranalyse verschiedene Amalgame unter wechselnden Reduktionsbedingungen angewandt

worden, ohne daß indessen, wie auch wir bestätigen konnten, eine sichere quantitative Reduktion erreicht wurde. Es blieb uns nichts anderes übrig, als bekannte Nitratmengen unter ganz denselben Bedingungen, wie bei den zu bestimmenden, zu reduzieren und die für die unbekannten gefundenen Gehalte in dem aus den Parallelversuchen ermittelten Verhältnisse von angewandt zu gefunden zu vergrößern. Als Reduktionsmittel dienten 10 g 3%igen Natriumamalgams, die zuerst während 15—16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf die von Ammoniak befreite Lösung von 10 g Salz einwirkten. Hierauf wurde 1 Stunde bei Siedehitze gehalten¹ und abdestilliert. Wir fanden hierbei

statt:	0.050	0.100	0.200 mg N_2O_5
nur:	0.019	0.038	0.070 „ N_2O_5 ,

also nur ein Drittel. In Probe 23 fanden sich 0.053 mg N_2O_5 , korr. 0.16 mg; in Probe 22 0.026 mg, korr. 0.08 mg N_2O_5 , dem qualitativen Befund gut entsprechend.

Die Vienenburger Proben wurden sämtlich qualitativ auf Nitrat geprüft. Auch hier erfolglos, abgesehen von dem stark ammoniakhaltigen Salzton 21, der etwa die gleiche Nitratmenge, wie der nitratärmere der Stafsfurter Tone aufwies.

Die Salztone von Friedrichshall waren nitratfrei.

Jodat konnte in den nitratführenden Tonen nicht nachgewiesen werden, wohl aber etwas Brom.

Die Auffindung von Nitrat in den mittleren Salztonschichten gewinnt ein besonderes Interesse dadurch, daß diese die einzigen sind, in denen Versteinerungen entdeckt wurden.² Bei dem streng lokalisierten Vorkommen der Nitrates in den gleichen Schichten ist der Schluss wohl denkbar, in diesen Nitraten ebenfalls Reste früheren organischen Lebens zu sehen und in dem Fehlen von Nitrat anderwärts einen neuen Hinweis auf die geologische Sterilität dieser Partien zu erblicken.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Verbandes zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerrstätten ausgeführt.

¹ Ein weiterer Zusatz von frischem Natriumamalgam änderte an der Ausbeute nichts.

² ZIMMERMANN, *Monatsber. d. deutsch. geol. Ges.* 56 (1904), 47.

Clausthal, Kgl. Betriebslaboratorium.

Beitrag zur Kenntnis der Bildung echter Peroxyde des Eisens.

Von

G. PELLINI und D. MENECHINI.

Es ist lange bekannt, daß das Eisen sowohl im Ionenzustand wie auch in Form der undissoziierten Molekeln seiner Verbindungen eine wichtige katalytische Wirkung auf Oxydationsprozesse ausübt. Auf dieser Tatsache beruht eine der Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, die sich mit Jodwasserstoffsäure oder Alkalijodiden in Gegenwart einer verdünnten Säure vollzieht. Es erfolgt eine langsame Reaktion mit freiwerdendem Jod, aber diese Reaktion findet mit viel größerer Geschwindigkeit statt, wenn man eine kleine Menge eines Eisensalzes hinzufügt. Eine solche Wirkung übt das Eisen auch in physiologischen Vorgängen aus, sowohl in den roten Blutkörperchen als auch in gewissen Pflanzenzellen, wo es mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Diese Wirkung steht mit der allgemeinen Eigenschaft der in lebenden Zellen enthaltenen ungesättigten Substanzen in Zusammenhang, welche die Fähigkeit aufweisen, den Luftsauerstoff aufzunehmen, und mit dem gemeinsamen Namen „Oxydasen“ bezeichnet werden.

Den Mechanismus solcher Reaktionen erklärt man heute durch die Autoxydationstheorie, welche annimmt, daß beim Oxydationsprozeß der autoxydierende Stoff einen Zwischenzustand eingeht, dem die Bildung eines Peroxyds entspricht.

Deshalb ist es einleuchtend, welche Wichtigkeit das Studium der Autoxydationserscheinungen des Eisens besitzt, ebenso wie die in den letzten Jahren gemachten Versuche die Bildung der intermediären Peroxyde direkt oder indirekt nachweisen.

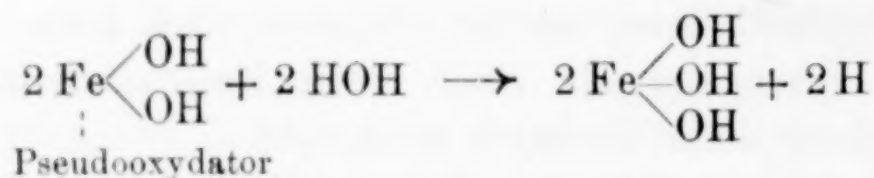
Die ersten positiven Untersuchungen auf diesem Gebiete hat BRODE¹ ausgeführt. Beim Studium der katalytischen Wirkung der

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 37 (1901), 303.

Ferrosalze in der Reaktion zwischen Wasserstoff-superoxyd und Jodwasserstoffsäure vermutet er die Bildung eines sehr unbeständigen Eisenperoxyds. Diesen Schluss leitet er aus der Beobachtung ab, daß die Gefrierpunktserniedrigungen in den Ferri-chlorid- und Wasserstoffsuperoxyd-Mischungen etwas größer als die berechnete sind; ferner daß die von den Ferrosalzen durch Wasserstoff-superoxyd hervorgerufene Färbung, oder des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags aus einer Ferri-chloridlösung der Wasserstoff-superoxyd hinzugefügt wurde, viel lebhafter ist, als jene, welche dem gewöhnlichen Ferrihydroxyd zukommt; endlich, daß der Niederschlag eine große Menge Sauerstoff entwickelt. Trotzdem ist es BRODE nicht gelungen, eine Verbindung peroxydischer Natur zu isolieren.

Etwas sichere Ergebnisse lieferte ein wenig später MANCHOT, der ohne ein Eisenperoxyd isolieren zu können, dessen Existenz und das Atomverhältnis zwischen Eisen und Sauerstoff feststellte.

In seiner ersten Mitteilung¹ über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Ferrohydroxyd stellte er die Unmöglichkeit fest, bei der direkten Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft die primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder seines Derivates wegen des raschen Verlaufes der sekundären Vorgänge, der Bildung des Ferri-salzes, nachzuweisen. Hingegen läßt sich die Bildung eines Peroxyds indirekt nachweisen, indem man dem System „Ferrosalz—Alkali—Sauerstoff“ einen Acceptor (Alkaliarsenit) hinzufügt, welcher fähig ist, den aktiven Sauerstoff schneller als das Ferrohydroxyd anzunehmen. Das Verhältnis zwischen der aktivierten Sauerstoffmenge und der zur Bildung des Ferrihydrats entsprechende ist 1:1; daher ist die Bildung eines Peroxyds FeO_2 sehr wahrscheinlich. Nach ENGLERS Theorie² wirkt das Eisenatom als Pseudoautoxydator, und der Vorgang der Reaktion ist der folgende:



Bei der Autoxydation des Ferrohydroxyds soll sich also ein sekundäres Peroxydrat derselben Art bilden, wie jenes, deren Bildung

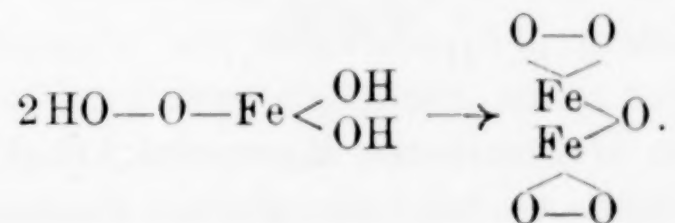
¹ Z. anorg. Chem. 27 (1901), 420.

² ENGLER und WEISSBERG, Kritische Studien und die Vorgänge der Autoxydation, 1904, S. 106.

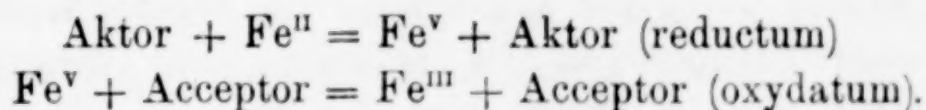
durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Eisensalze angenommen werden kann. Diese Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds nachzuweisen, ist der Zweck einer weiteren Mitteilung von MANCHOT,¹ deren Schlussfolgerungen sich folgenderweise zusammenfassen lassen: Bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Ferrosalze in neutraler Lösung in Gegenwart von Kaliumjodid und bei Temperatur von 0° verbraucht ein Molekül Ferrosalz ungefähr anderthalb Molekül Wasserstoffperoxyd unter Bildung eines primären Peroxyds Fe_2O_5 , welches für ein Atom Eisen je ein Atom aktiven Sauerstoff enthält. Die Bildung des Ferrisalzes ist keine direkte, vielmehr eine Folge dieses Autoxydationsprozesses. Auch die Ferrisalze sind fähig, den Sauerstoff (bzw. Wasserstoffsuperoxyd) anzunehmen, nur ist ihre Wirkungsweise viel langsamer als jene der Ferrosalze. Die freien Säuren verlangsamen die Oxydation der Ferrosalze, wie auch die Aufnahme des Sauerstoffs und des Wasserstoffsuperoxyds von seiten der Ferrisalze. Auf Grund dieser Untersuchung schreibt ENGLER² dem Peroxyd die Formel zu:



weswegen:



LUTHER und SCHILOW³ nehmen ebenfalls in ihrem Studium über Oxydations- und Reduktionskoppelungsprozesse an, daß die Oxydation der Ferrosalze durch Wasserstoffsuperoxyd jener Koppelungsart angehöre, in welcher die Bildung einer Zwischenverbindung des Induktors angenommen wird. Dies findet bei dem Ferrosalze (Induktor) unter der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds oder des freien Sauerstoffs (Aktor) und bei Anwesenheit einer geeigneten Substanz, KJ, AsO_3 (Acceptor) statt. Im System „ $\text{H}_2\text{O}_2-\text{FeX}_2-\text{KJ}$ “ ist auf Grund von MANCHOTS Ergebnisse folgendes Schema anzunehmen:

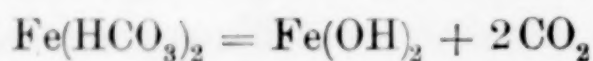


¹ Ber. 34 (1901), 2479; Lieb. Ann. 325 (1902), 105.

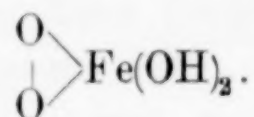
² l. c.

³ LUTHER und SCHILOW, Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 790.

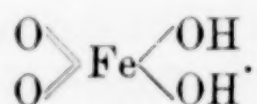
Eine sehr interessante Untersuchung über Autoxydation der Ferrosalze ist kürzlich von JUST¹ geliefert worden. Er gelangt zu Resultaten, welche mit den Hypothesen MANCHOTS und den darauffolgenden Beobachtungen ENGLERS in Widerspruch stehen. Er hat die Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats vom Standpunkt der chemischen Kinetik untersucht, indem er die Konzentration der am Vorgang teilnehmenden Substanzen bestimmt. Die Kinetik lehrt, daß ein ganzes Sauerstoffmolekel an dem ersten Stadium der Oxydation teilnimmt. Die Kinetik vermag nicht zu bestimmen, in welcher Art der molekuläre Sauerstoff mit dem Ferrosalz reagiert, zeigt aber, daß in dieser Reaktion ein und nicht zwei Moleküle des Ferrosalzes mit molekularem Sauerstoff in Reaktion treten. Infolge der hydrolytischen Abspaltung des Ferrobicarbonats



nimmt der hydrolytische Komponent $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ein Sauerstoffmolekül auf, wobei er ein Zwischenprodukt bildet, nach ENGLER ein Moloxyd, nach BREDIG ein Peroxydat der Formel:



Dieses Peroxyd, im Gegensatz zu MANCHOTS Annahme, ist ein vierwertiges Eisenderivat: es hat die gleiche Zusammensetzung wie Eisensäure, ist aber nicht identisch, weil die Eisensäure ein Derivat sechswertigen Eisens ist



Die kinetische Methode gestattet also nicht die Hypothese MANCHOTS über die Zwischenbildung der Oxyde FeO_2 , Fe_2O_5 , wohl aber jene eines Peroxyds FeO_3 anzunehmen.

Die Darlegung der bis jetzt ausgeführten Studien über die wahrscheinlichen Eisenperoxyde hat uns zur vorliegenden Arbeit veranlaßt, welche durch die Möglichkeit ein höheres Eisenoxyd vom Typus Wasserstoffsuperoxyd zu isolieren, die vorangegangenen Untersuchungen und im allgemeinen die Theorie der Autoxydation bestätigt.

¹ JUST, *Zeitschr. phys. Chem.* **63**, 385.

Experimenteller Teil.

Die hier zu besprechenden experimentellen Ergebnisse beziehen sich auf die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Ferro- und Ferrisalze und die entsprechenden Hydroxyde. Da aus den vorausgehenden Versuchen von BRODE und von MANCHOT und aus der allgemeinen Natur der peroxydischen Verbindungen, die sich bei Autoxydationsprozessen bilden, man höchst wahrscheinlich äußerst unbeständige Produkte zu erwarten hatte, folgten wir derselben Darstellungsmethode, welche uns zur Darstellung des Quecksilberperoxyds und des Nickelperoxyds geführt hatte.¹

Die alkoholischen Lösungen von Ferro- oder Ferrichlorid und Suspensionen von Ferro- oder Ferrihydroxyd in absolutem Alkohol wurden auf -50 bis -70° abgekühlt und dann mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd reagieren gelassen, welche Temperatur die katalytischen Erscheinungen beinahe ausschloß; bei den Lösungen von Chloriden wurde ferner eine alkoholische Lösung von Kalihydroxyd in genau solcher Menge zugesetzt, daß sie zum Niederschlagen der gesuchten Superoxydverbindung ausreichte.

Wegen der Verdünnung mit Alkohol war die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds auf ungefähr 15% gesunken. Der Niederschlag wurde auf der Pumpe abgesaugt, zuerst mit stark abgekühlten Alkohol, dann mit Äther gewaschen.

Infolge der leichten Zersetzbarkeit der erhaltenen Niederschläge konnten wir dieselben keiner vollständigen quantitativen Analyse unterwerfen; deswegen haben wir uns darauf beschränkt, das Verhältnis Fe:O zu bestimmen, das uns erlaubt, den Oxydationsgrad der Verbindung festzustellen. Daher wurde der Niederschlag sofort nach Isolierung und Waschung im geschlossenen Gefäße mit einer abgekühlten und durch Schwefelsäure leicht angesäuerten $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Kaliumjodid in Berührung gebracht und häufig geschüttelt, dann ungefähr 2 Stunden im Dunkeln gehalten. Nachdem die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht, wurde in einem Teil das Jod durch Erwärmen in Gegenwart von Salpetersäure auf Wasserbad verjagt, und dann das Eisen gravimetrisch durch Wägung als Fe_2O_3 bestimmt; in einem zweiten Teil bestimmten wir den aktiven Sauerstoff.

¹ G. PELLINI, *Gazz. chim. ital.* 38 I. (1908), 77. — G. PELLINI u. D. MENECHINI, *Z. anorg. Chem.* 60 (1908), 178.

Letztere Bestimmung gründet sich auf die bekannte Reduktion, welche die Jodwasserstoffsäure auf die Eisensalze höherer Wertigkeit, als auf die der Form FeX_2 angehörenden, hervorruft. Das freigewordene Jod titriert man mit einer $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

A. Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Ferrohydroxyd.

Eine Lösung von MOHR'schem Salze in luftfreiem Wasser wurde jedesmal mit einer nicht ganz genügenden Menge von Kalilauge behandelt. Der hellgrüne Niederschlag des Hydroxyds wurde im Wasserstoffstrom filtriert und dann mit gekochtem Wasser gewaschen; darauf in einem großen Probierrohr in konzentriertem Alkohol suspendiert, dann in einem DEWARSchen Gefäß mit festem Kohlen-säureanhydrid und Aceton stark abgekühlt.

Sobald die Temperatur des Inhalts des Probierrohrs ca. -60° erreicht hatte, fügte man eine gewisse Menge abgekühltes 30%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Das Verhältnis der Reagenzien wurde nicht genau bestimmt: es war nur nötig, daß das Wasserstoffsuperoxyd in großem Überschuß sei gegenüber der für die Bildung eines Peroxyds FeO_2 , oder Fe_2O_5 , oder FeO_3 stöchiometrisch nötigen Menge.

Zu ungefähr 0.5 g Ferrohydroxyd gebrauchte man 5—10 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd, dessen Konzentration jedoch wegen der Verdünnung mit Alkohol auf 10—15% sank.

Die Reaktionstemperatur schwankte zwischen -20° bis -60° , wobei man immer bemüht war bei einer Temperatur zu arbeiten, welche ein Maximum der Bildungsgeschwindigkeit zugleich mit einem Minimum der katalytischen Wirkung gewährleistete.

Die Berührungsdauer des Hydroxyds mit dem Wasserstoffsuperoxyd wurde von Fall zu Fall geändert, um die Einwirkung der Zeitdauer auf die Reaktion zu beobachten.

Sobald das Ferrohydroxyd mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommt, ändert es seine hellgrüne Farbe in eine lebhaft hellrote, die durch die Zeit keine Änderung mehr erleidet.

Der Niederschlag wurde am Filter ausgeschlämmt und mit sehr kaltem Alkohol und dann mit Äther schnell gewaschen; mit Äther wurden gewöhnlich nur zwei Waschungen vorgenommen, weil er das Produkt viel mehr als der Alkohol zersetzt.

Versuch Nr. 1.

Dauer des Kontakts 15 Minuten. Ziemliche Zersetzung während der Waschung. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 13.78 ccm von freigewordenem Jod.

Aktiver Sauerstoff	0.01102 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.0916 g
Gesamt-Fe	0.06414 g
Entsprechendes FeO	0.0825 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.60.$$

Versuch Nr. 2.

Dauer des Kontakts 1¹/₄ Stunde. — Zersetzung sehr gering.
¹/₁₀-norm. Na₂S₂O₃ verbraucht 10.6 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00848 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.0572 g
Gesamt-Fe	0.04005 g
Entsprechendes FeO	0.0515 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.74.$$

Versuch Nr. 3.

Dauer des Kontakts 1³/₄ Stunde. — Zuletzt wurde mehrmals eine gewisse Menge Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. — Ziemliche Zersetzung während der Waschung. ¹/₁₀-norm. Na₂S₂O₃ verbraucht 43.46 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.0348 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.2809 g
Gesamt-Fe	0.1964 g
Entsprechendes FeO	0.2530 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.62.$$

Die so erhaltene Substanz ist ein echtes Peroxyd vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds; es liefert nämlich alle dafür charakteristischen Reaktionen: mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Ferrihydroxyd bzw. Ferrisalz. In saurer Lösung reagiert es mit Titansulfat, mit Chromsäure, mit saurer Lösung von Kaliumpermanganat, mit Kaliumferricyanid und Ferrichlorid, in alkalischer Lösung mit Goldchlorid.

Die Reaktion von BARRESWILL gibt nicht immer ein sicheres Resultat; doch auch wenn der Äther sich nicht entschieden blau färbt, verändert die untenstehende Lösung ihre Farbe von gelb in grün. Übrigens ist bekannt wie empfindlich diese Reaktion und wie sehr der Gehalt der Reagenzien darauf Einfluss hat, und in

Letztere Bestimmung gründet sich auf die bekannte Reduktion, welche die Jodwasserstoffsäure auf die Eisensalze höherer Wertigkeit, als auf die der Form FeX_2 angehörenden, hervorruft. Das freigewordene Jod titriert man mit einer $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

A. Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Ferrohydroxyd.

Eine Lösung von MOHR'schem Salz in luftfreiem Wasser wurde jedesmal mit einer nicht ganz genügenden Menge von Kalilauge behandelt. Der hellgrüne Niederschlag des Hydroxyds wurde im Wasserstoffstrom filtriert und dann mit gekochtem Wasser gewaschen; darauf in einem großen Probierrohr in konzentriertem Alkohol suspendiert, dann in einem DEWAR'schen Gefäß mit festem Kohlen-säureanhydrid und Aceton stark abgekühlt.

Sobald die Temperatur des Inhalts des Probierrohrs ca. -60° erreicht hatte, fügte man eine gewisse Menge abgekühltes 30%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Das Verhältnis der Reagenzien wurde nicht genau bestimmt: es war nur nötig, daß das Wasserstoffsuperoxyd in großem Überschuß sei gegenüber der für die Bildung eines Peroxyds FeO_2 , oder Fe_2O_5 , oder FeO_3 stöchiometrisch nötigen Menge.

Zu ungefähr 0.5 g Ferrohydroxyd gebrauchte man 5—10 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd, dessen Konzentration jedoch wegen der Verdünnung mit Alkohol auf 10—15% sank.

Die Reaktionstemperatur schwankte zwischen -20° bis -60° , wobei man immer bemüht war bei einer Temperatur zu arbeiten, welche ein Maximum der Bildungsgeschwindigkeit zugleich mit einem Minimum der katalytischen Wirkung gewährleistete.

Die Berührungsdauer des Hydroxyds mit dem Wasserstoffsuperoxyd wurde von Fall zu Fall geändert, um die Einwirkung der Zeitdauer auf die Reaktion zu beobachten.

Sobald das Ferrohydroxyd mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommt, ändert es seine hellgrüne Farbe in eine lebhaft hellrote, die durch die Zeit keine Änderung mehr erleidet.

Der Niederschlag wurde am Filter ausgeschlämmt und mit sehr kaltem Alkohol und dann mit Äther schnell gewaschen; mit Äther wurden gewöhnlich nur zwei Waschungen vorgenommen, weil er das Produkt viel mehr als der Alkohol zersetzt.

Versuch Nr. 1.

Dauer des Kontakts 15 Minuten. Ziemliche Zersetzung während der Waschung. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 13.78 ccm von freigewordenem Jod.

Aktiver Sauerstoff	0.01102 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.0916 g
Gesamt-Fe	0.06414 g
Entsprechendes FeO	0.0825 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.60.$$

Versuch Nr. 2.

Dauer des Kontakts 1¹/₄ Stunde. — Zersetzung sehr gering.
¹/₁₀-norm. Na₂S₂O₃ verbraucht 10.6 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00848 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.0572 g
Gesamt-Fe	0.04005 g
Entsprechendes FeO	0.0515 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.74.$$

Versuch Nr. 3.

Dauer des Kontakts 1³/₄ Stunde. — Zuletzt wurde mehrmals eine gewisse Menge Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. — Ziemliche Zersetzung während der Waschung. ¹/₁₀-norm. Na₂S₂O₃ verbraucht 43.46 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.0348 g
Fe ₂ O ₃ gewogen	0.2809 g
Gesamt-Fe	0.1964 g
Entsprechendes FeO	0.2530 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.62.$$

Die so erhaltene Substanz ist ein echtes Peroxyd vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds; es liefert nämlich alle dafür charakteristischen Reaktionen: mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Ferrihydroxyd bzw. Ferrisalz. In saurer Lösung reagiert es mit Titansulfat, mit Chromsäure, mit saurer Lösung von Kaliumpermanganat, mit Kaliumferricyanid und Ferrichlorid, in alkalischer Lösung mit Goldchlorid.

Die Reaktion von BARRESWILL gibt nicht immer ein sicheres Resultat; doch auch wenn der Äther sich nicht entschieden blau färbt, verändert die untenstehende Lösung ihre Farbe von gelb in grün. Übrigens ist bekannt wie empfindlich diese Reaktion und wie sehr der Gehalt der Reagenzien darauf Einfluß hat, und in

unserem Falle die Spuren von in den folgenden Ätherwaschungen nicht ganz entferntem Alkohol.

Die übrigen Reaktionen und besonders die des Titansulfats und der Übermangansäure ließen nie den leisesten Zweifel bestehen.

B. Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf alkoholische Lösungen von Ferrochlorid.

Reines Ferrochlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst, und während der Lösung ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die so erhaltene Lösung von Ferrochlorid bleibt vollständig klar, wenn man sie von der Luft abschließt; durch Sauerstoffaufnahme würde sie sich schnell durch Bildung von basischen Ferrisalzen trüben.

Eine solche Lösung (ca. 5 g von FeCl_2 in 100 ccm Alkohol) wurde stark abgekühlt (-60°), und ein Überschufs von 30 %igem sehr kaltem Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Der Zusatz muß vorsichtig ausgeführt werden. Die gelbgrünliche Färbung des Ferrosalzes ändert sich sofort in intensiv rotbraun. Die Lösung bleibt vollständig klar und man beobachtet auch bei niedrigster Temperatur eine geringe Gasentwicklung.

Augenscheinlich erfolgt eine energische Reaktion, die Temperatur steigt plötzlich, und wenn der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd schnell geschieht, kann man nicht mehr die heftige Zersetzung aufhalten; in diesem Falle steigt die Temperatur ungeheuer. Setzt man nun dieser Lösung die genau nötige Menge einer alkoholischen Kalilösung hinzu, so wird eine dunkelrote Substanz niedergeschlagen, die auf die übliche Weise gewaschen, nach Austrocknung des Äthers als lebhaft hellrotes Pulver erscheint.

Auch in diesem Falle bemerkt man, daß sofort nach Gießen des Niederschlages auf den Filter, trotz der tiefen Temperatur eine katalytische Zersetzung eintritt und ein Geruch von Aldehyd sich bemerkbar macht. Nach den ersten Auslaugungen nimmt die Katalyse ein Ende. Bei Überschufs von Kalihydroxyd ist die Zersetzung eine starke, während man bei nicht hinreichendem Alkali beinahe keinen Niederschlag erhält. Die Lösung behält ihre intensive rotbraune Farbe lange Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur, geht nur schwer durch den Filter ohne Zersetzung, und erst nach einer gewissen Zeit bemerkt man im Filtrat einen Niederschlag von Ferrihydrat. Eine gleiche Erscheinung wurde auch von MANCHOT beobachtet.

Versuch Nr. 4.

Dauer des Kontaktes nach Zusatz des Alkali 15 Minuten.
Ziemliche Zersetzung während der Waschung. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
verbraucht 13.60 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01089 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0596 g
Gesamt-Fe	0.0417 g
Entsprechendes FeO	0.0536 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.91.$$

Versuch Nr. 5.

Dauer des Kontaktes 15 Minuten. Ziemliche Zersetzung.
 $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 20.98 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01685 g
Fe_2O_3 gewogen	0.1095 g
Gesamt-Fe	0.0767 g
Entsprechendes FeO	0.0986 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.77.$$

Versuch Nr. 6.

Dauer des Kontaktes 1 Stunde. Zersetzung sehr gering.
 $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 12.5 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01049 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0570 g
Gesamt-Fe	0.0399 g
Entsprechendes FeO	0.0513 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.92.$$

Versuch Nr. 7.

Dauer des Kontaktes 30 Minuten. Wegen eines geringen
Mangels an Alkali ist der Niederschlag kolloidal. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
verbraucht 3.2 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00256 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0151 g
Gesamt-Fe	0.0133 g
Entsprechendes FeO	0.0136 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.8.$$

Den Niederschlag erhält man mit verschiedenen Mengen Kalium-
chloroxyd vermischt, die jedoch nicht verhindern, daß er alle Reak-
tionen der echten Peroxyde gibt.

C. Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Ferrihydrat.

Eine Lösung von reinem Ammoniumferrisulfat wurde mit Ammoniak niedergeschlagen. Der gut gewaschene und noch feuchte Niederschlag wurde in Alkohol aufgeschwemmt und wie gewöhnlich mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung gebracht. Nach 1 Stunde wurde der Niederschlag filtriert, aber die Filtrierung geschieht immer so langsam, daß sie niemals ein praktisches Resultat gegeben hat. Der Versuch wurde mehrmals mit negativem Resultat wiederholt, wegen des kolloidalen Zustandes des Niederschlages. Deswegen wurde das Hydroxyd kurze Zeit bei 150° getrocknet; die schwärzliche Masse wurde schließlicly pulverisiert, und wie gewöhnlich mit Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. So lange die alkoholische Suspension im DEWARSchen Gefäß abgekühlt wurde, bemerkte man keine katalytische Erscheinung; diese beginnt am Filter. Das Filtrierte und mit Alkohol gewaschene Pulver erscheint glänzend schwarz.

Versuch Nr. 8.

Dauer des Kontaktes $2\frac{1}{2}$ Stunde. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 18.35 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01475 g
Fe_2O_3 gewogen	0.1489 g
Gesamt-Fe	0.1040 g
Entsprechendes FeO	0.1338 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.495.$$

Versuch Nr. 9.

Dauer des Kontaktes 2 Stunden. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 65 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.0520 g
Fe_2O_3 gewogen	0.5242 g
Gesamt-Fe	0.3671 g
Entsprechendes FeO	0.4721 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.496.$$

Aus diesen Versuchen zeigt sich, daß unter solchen Verhältnissen sich keine Peroxydverbindung bildet; die Reaktionen des Peroxyds sind tatsächlich alle negativ gewesen.

D. Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf alkoholische Lösungen von Ferrichlorid.

Eine Lösung von reinem Ferrichlorid in absolutem Alkohol (ca. 8 g in 100 ccm der Lösung) wurde stark abgekühlt, und nach-

her die gewöhnliche Menge von Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Im Gegensatz zu Ferrolösungen zeigt sich in diesem Falle keine wahrnehmbare Veränderung der Farbe, und sowohl vor als nach dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyd geht die dunkel gelbrötliche Färbung der Lösung bei starker Abkühlung in hellstes Gelb über. Auch bei längerer Berührung ist weder eine Veränderung ersichtlich, noch irgend welche Vorsicht beim Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds nötig; die Katalyse ist sehr schwach. Durch späteren Zusatz der zum völligen Niederschlag theoretisch nötigen Mengen von Kaliumhydrat in Alkohol erhält man ein ziemlich kolloidales dunkelrotes Präzipitat. Aus diesem Grunde filtriert es langsam, doch mit geringer Zersetzung. Wie gewöhnlich wurde die Waschung mit Alkohol und Äther ausgeführt.

Versuch Nr. 10.

Dauer des Kontaktes, nach Zusatz des Alkali 15 Minuten, Zersetzung sehr langsam. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 7.14 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00571 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0277 g
Gesamt-Fe	0.0194 g
Entsprechendes FeO	0.0255 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.93.$$

Versuch Nr. 11.

Dauer des Kontaktes 15 Minuten. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 3.09 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00247 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0127 g
Gesamt-Fe	0.0087 g
Entsprechendes FeO	0.0112 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.9.$$

Versuch Nr. 12.

Dauer des Kontaktes 30 Minuten. Zersetzung fast null. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 31.6 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.02528 g
Fe_2O_3 gewogen	0.1262 g
Gesamt-Fe	0.0884 g
Entsprechendes FeO	0.1136 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 2.$$

Versuch Nr. 13.

Dauer des Kontaktes 1 Stunde. Ziemliche Zersetzung, während der Waschung geht in kolloidalen Zustand über. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 14.17 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01137 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0709 g
Gesamt-Fe	0.0496 g
Entsprechendes FeO	0.0638 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.8.$$

Versuch Nr. 14.

Dauer des Kontaktes 1 Stunde. Geringe Zersetzung. $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 15.2 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.01216 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0712 g
Gesamt-Fe	0.0498 g
Entsprechendes FeO	0.0641 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.85.$$

Der so erhaltene Niederschlag hat das gleiche Aussehen wie der von Ferrohydrat, und gibt alle Reaktionen von Wasserstoffsuperoxyd.

E. Die Beständigkeit des Eisenperoxyds.

Die Beständigkeit dieses Peroxyds ist sehr gering. Eine wie gewöhnlich vom Ferrochlorid erhaltene Probe, welche beim Waschen nur eine ganz geringe Zersetzung erlitt, gab, der Luft ausgesetzt, folgende Resultate:

	Reaktion der Titansäure:
Frisch dargestellt	positiv
Nach 5 Minuten	positiv
„ $1\frac{1}{4}$ Stunde	unsicher
„ 2 Stunden	negativ

Ein Teil derselben Probe hydrolysiert im Wasser. Nach 3 Stunden gibt das Wasser die Reaktion der Titansäure.

Eine mit Ferrochlorid erhaltene, und im trockenen Luftstrom $\frac{1}{2}$ Stunde bei 0° gehaltene Probe, hat bei der Analyse die folgenden Resultate gegeben:

Versuch Nr. 15.

$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 9.45 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00756 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0541 g
Gesamt-Fe	0.0379 g
Entsprechendes FeO	0.0487 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.7.$$

Eine mit Ferrichlorid erhaltene und im luftleeren Raume bei 0° über Phosphorsäureanhydrid im Exsiccator gehaltene Probe hat nach 1 Stunde die folgenden Resultate gegeben:

Versuch Nr. 16.

$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht 11.8 ccm.

Aktiver Sauerstoff	0.00944 g
Fe_2O_3 gewogen	0.0872 g
Gesamt-Fe	0.0611 g
Entsprechendes FeO	0.0786 g

$$\text{Fe} : \text{O} = 1 : 1.54.$$

Als Endergebnis zeigt sich, daß die Beständigkeit des Peroxyds sehr gering ist. Die Tatsache, daß es noch nach 1 Stunde die charakteristischen Reaktionen der Peroxyde gibt, beweist immerhin klar, daß diese sich auf Peroxyd beziehen und nicht durch unvollständige Auswaschung des Wasserstoffsuperoxyds hervorgerufen wird.

F. Bestimmung des Wassergehaltes.

Diese Bestimmung ist sehr interessant. Immerhin wäre es nötig eine Substanz zur Verfügung zu haben, deren Beständigkeit größer wäre als die von uns dargestellte. Wegen den Bedingungen der Bildung und des verschiedenen Wassergehaltes des mit Superoxyd gemischten Ferrihydroxyds, haben wir uns auf wenige Versuche beschränkt. Sie beziehen sich auf die in (15) und (16) angegebenen Versuche. Bei Versuch (15) entwickelten sich 0.0272 g Wasser bei einer Quantität Fe_2O_3 von 0.0621 g : bei (16) = 0.0254 g Wasser bei 0.0691 g Fe_2O_3 .

Das Produkt enthält also Wasser.

Zusammenfassung der Resultate.

Die folgende Tabelle umfaßt die in dieser Mitteilung enthaltenen analytischen Daten:

Versuche	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht ccm	Entsprech. aktiver Sauerstoff g	Fe_2O_3 gewogen g	Gesamt- Fe g	Ent- sprech. FeO	Fe/O =
1 $\text{Fe}(\text{OH})_2$	13.78	0.01102	0.0916	0.06414	0.0825	1 : 1.6
2 "	10.6	0.00848	0.0572	0.04005	0.0515	1 : 1.74
3 "	43.46	0.0348	0.2809	0.1964	0.2530	1 : 1.62
4 FeCl_2	13.61	0.01089	0.0596	0.0417	0.0536	1 : 1.91
5 "	20.98	0.01685	0.1095	0.0767	0.0986	1 : 1.77
6 "	12.5	0.01049	0.0570	0.0399	0.0513	1 : 1.92
7 "	3.2	0.00256	0.0151	0.0133	0.0136	1 : 1.8
8 Fe_2O_3	18.35	0.01475	0.1484	0.1040	0.1338	1 : 1.495
9 "	65.0	0.05200	0.5242	0.3671	0.4721	1 : 1.496
10 FeCl_3	7.14	0.00571	0.0277	0.0194	0.0255	1 : 1.93
11 "	3.09	0.00247	0.0124	0.0087	0.0112	1 : 1.9
12 "	31.6	0.02528	0.1262	0.0884	0.1136	1 : 2
13 "	14.17	0.01134	0.0709	0.0496	0.0638	1 : 1.8
14 "	15.2	0.01216	0.0712	0.0498	0.0641	1 : 1.85
15 "	9.45	0.00756	0.0541	0.0379	0.0487	1 : 1.7
16 FeCl_2	11.8	0.00944	0.0872	0.0611	0.0786	1 : 1.54

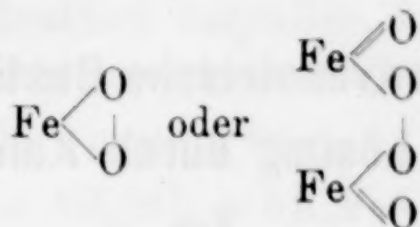
Schlußfolgerung.

Die in vorstehender Tabelle zusammengefaßten verschiedenen Versuche lassen uns folgern, daß durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Eisenverbindungen eine Substanz isoliert werden kann, welche die charakteristischen Merkmale der echten Peroxyde besitzt. Dieselbe ist von lebhaft hellroter Farbe, hat ein weniger kolloidales Aussehen als niedergeschlagenes Ferrihydrat und ist sehr unbeständig. Ihre Zusammensetzung kann nicht ganz sicher bestimmt werden: erstens wegen der Unbeständigkeit der Verbindung, zweitens wegen der Anwesenheit von Ferrihydrat in verschiedener Menge, endlich weil die durch Alkali aus Ferro- und Ferrichloriden dargestellten Niederschläge immer mit Alkalichlorid verunreinigt sind.

Auf Grund der von MANCHOT und von JUST ausgeführten Studien kann das Verhältnis Fe:O nicht mehr als 1:3 und nicht weniger als 1:2 betragen.

Die von uns erhaltenen Produkte konnten deshalb eine Mischung von den möglichen Peroxyden und Fe_2O_3 darstellen. Immerhin ist es bemerkenswert, daß es nie gelungen ist das Verhältnis 1:2 zu überschreiten; selbst im günstigsten Falle, d. h. bei der Anwendung der Ferrisalze nicht. Im Versuch (12) ist das Verhältnis genau

1:2. Betrachten wir nun, daß bei der Filtrierung des entsprechenden Niederschlages eine, wenn auch nur geringe Zersetzung stattfand, so könnte man zu der Annahme geführt sein, daß das Verhältnis 1:2 hier überschritten ist. Angenommen das Verhältnis sei 1:2, so wäre die Zusammensetzung des Eisenperoxyds Fe_2O_2 oder Fe_2O_4 und die Konstitution:



Es ist ferner noch das ganz verschiedene Verhalten des Ferroschlorids und Ferrichlorids mit Wasserstoffsuperoxyd bemerkenswert. Die Lösung von Ferrosalz in Alkohol ist von grüngelblicher Färbung und diese nimmt durch starke Abkühlung leicht an Intensität ab; die von Ferrisalz ist gelbbraun gefärbt und die Farbe wird durch Abkühlung ersichtlich abgeschwächt. Die Lösung von Ferrosalz reagiert kräftig mit Wasserstoffsuperoxyd unter starker Wärmeentwicklung und die intensive braune Färbung zeigt bei Abkühlung keine nennenswerte Abschwächung. Die Lösung von Ferrisalz reagiert nicht (oder sehr schwach) mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Farbe ist nur wenig von jener der Ferrisalze für sich allein verschieden und nimmt so wie dieses durch Abkühlung an Intensität ab. Dieses verschiedene Verhalten der zwei Salztypen beweist sicherlich, daß zwischen dem Ferrosalze und Wasserstoffsuperoxyd eine chemische Verbindung eintritt, über deren Natur wir nichts Bestimmtes sagen können und daß das Ferrisalz eine solche Verbindung nicht oder nur sehr langsam einzugehen vermag, auch unter Berücksichtigung der tiefen Temperatur, bei welcher die Arbeiten ausgeführt wurden.

Das in diesem Falle sich bildende Ferriperoxyd entsteht aus der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ferrihydroxyd in statu nascendi und nicht durch eine vorher bestehende Peroxydverbindung, wie es beim Ferrosalz der Fall zu sein scheint.

Padua, Chemisches Institut der Universität, März 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1909.

Volumetrische und gravimetrische Bestimmung von Thallium in alkalischer Lösung durch Kaliumferricyanid.

Von

PHILIP E. BROWNING und HOWARD E. PALMER.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² war gezeigt worden, daß Reaktionen, bei denen Ferricyanid in alkalischer Lösung als Oxydationsmittel Anwendung findet, und das entstehende Ferrocyanid in saurer Lösung durch Permanganat wieder oxydiert wird, für die Bestimmung des Cers in Gegenwart anderer seltener Erden Anwendung finden können.

In der hier zu beschreibenden Untersuchung wurde dieselbe Reaktion auf die volumetrische Bestimmung von Thallium angewendet. Eine Lösung von Thalliumnitrat wurde hergestellt durch Auflösen von 10 g reinem Thallionitrat in Wasser und Verdünnen auf 1 l. Den Gehalt dieser Lösung bestimmte man durch Füllen gemessener Mengen mit Kaliumbichromat in alkalischer Lösung. Filtrieren und Wägen des Thallochromats,³ und außerdem durch Verdampfen gemessener Teile der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure und Wägen des neutralen Sulfats.⁴ Die Mittelwerte der genau übereinstimmenden Ergebnisse beider Methoden wurden als Gehalt der Lösung betrachtet.

Volumetrisches Verfahren.

Folgendermaßen wurde gearbeitet: Aus einer Bürette wurden bestimmte Mengen Thallionitratlösung abgemessen und diese auf 100 ccm verdünnt, worauf eine hinreichende Menge einer Kalium-

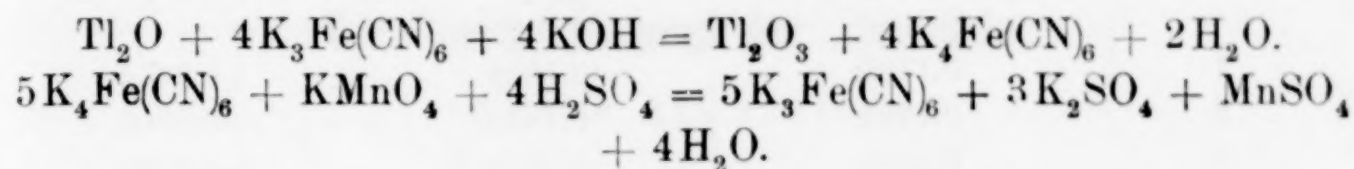
¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² BROWNING und PALMER, *Z. anorg. Chem.* **59**, 71.

³ *Z. anorg. Chem.* **22**, 380.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **23**, 155.

ferridcyanidlösung im Überschufs und Kaliumhydroxyd hinzugefügt wurden, bis das braune Thallihydroxyd ausgefällt war. Der Niederschlag wurde auf Asbest abfiltriert, gewöhnlich ohne dafs man ihn absetzen liefs, und dann sorgfältig ausgewaschen. Das Filtrat säuerte man mit Schwefelsäure an und titrierte es mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt. Nach den folgenden Gleichungen, die die Reaktion darstellen, kann die Menge des vorhandenen Thalliums leicht berechnet werden.



Es erwies sich als notwendig, eine Korrektur anzubringen für die Permanganatmenge, die verbraucht wird, um den bei den Bestimmungen verbrauchten Ferricyanidmengen die erste rötliche Färbung zu erteilen. Diese Korrektur ging selten über 0.1—1 ccm Permanganat hinaus.

Die folgende Tabelle zeigt die mit verschiedenen Mengen Thalliumsalz erhaltenen Resultate:

Tabelle 1.

Nr.	Tl ₂ O (angew. als Nitrat) in g	Tl ₂ O, gef. in g	Fehler in g
1	0.0809	0.0809	+0.0000
2	0.0809	0.0808	−0.0001
3	0.0809	0.0809	±0.0000
4	0.1213	0.1212	−0.0001
5	0.1213	0.1216	+0.0003
6	0.1213	0.1218	+0.0005
7	0.1213	0.1218	+0.0005
8	0.1213	0.1212	−0.0001
9	0.1213	0.1207	−0.0006
10	0.1618	0.1614	−0.0004
11	0.1618	0.1613	−0.0005
12	0.1618	0.1616	−0.0002

Gravimetrische Bestimmungen.

Das günstige Verhalten des bei diesem Verfahren ausfallenden Thallihydroxydniederschlages legte den Gedanken nahe, es zur gravimetrischen Bestimmung des Thalliums zu verwenden. Mehrere

Fällungen wurden nach der beschriebenen Methode ausgeführt und die in einem Platinfiltertiegel auf Asbest befindlichen Niederschläge über einer kleinen Flamme bei etwa 200° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse folgen in der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	Tl_2O_3 (angew. als Nitrat) in g	Tl_2O_3 , gef. in g	Fehler in g
1	0.1305	0.1309	+0.0004
2	0.1305	0.1314	+0.0009
3	0.1305	0.1308	+0.0003
4	0.0870	0.0872	+0.0002
5	0.1740	0.1741	+0.0001
6	0.1740	0.1739	−0.0001
7	0.1740	0.1742	+0.0002
8	0.1305	0.1307	+0.0002
9	0.1305	0.1309	+0.0004
10	0.1305	0.1308	+0.0003
11	0.0870	0.0872	+0.0002
12	0.0870	0.0874	+0.0004

Bei Versuch 5—12 wurden die Thallihydroxydniederschläge mit heissem Wasser gewaschen, was bei grossen Mengen zu empfehlen ist.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1909.

Die Verwitterung der Tonböden.

Zweite Abhandlung.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Vulkanische Tonböden auf Java.

In den Jahren 1903 und 1904 habe ich eine Untersuchung über die Verwitterung der Silicate,¹ welche die Bauerde enthält, ausgeführt. Diese war damals und ist noch immer unvollkommen bekannt. Die Untersuchung umfasste sowohl die gewöhnlichen Tonböden in den Niederlanden, auf Java, Sumatra und Surinam, als auch die sogenannten Lateritböden aus Surinam, die Padasböden aus Java und die lateritartigen Böden aus Sumatra.² Ich wünsche diese Untersuchung fortzusetzen, um eine bessere Unterscheidung zu bekommen zwischen den verschiedenen Arten der Verwitterung.

Ich bin allmählich zu der Überzeugung gekommen, dafs man die Verwitterung der Silicate zu Ackererde unterscheiden mufs in:

1. sogenannte gewöhnliche Verwitterung;
2. kaolinische Verwitterung;
3. lateritische Verwitterung;

wobei kommt:

4. die Bildung von Urbänken;
5. die Bildung von Padasbänken.

Bevor diese verschiedenen Arten der Verwitterung zu behandeln sind, ist es erforderlich, erst noch eine Untersuchung über die vul-

¹ Siehe Bd. 42 (1904), 265. Erste Abhandlung.

² Onderzoek van eenige Gronsoorten in Suriname. Landbouwk. Tydschrift 1903. S. 315—356. Groningen, J. B. WOLTERS. — Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silicate in Ton, in vulkanischen und in Lateritböden. *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 265—324.

kanischen Böden auf Java mitzuteilen, nämlich über die vulkanischen Auswürflinge, welche einen großen Teil der Oberfläche von Java bedecken, namentlich die Asche der Vulkane: die Kloet, die Smeroe und das Tengergebirge, woraus der Boden in der Residenz Pasoeroean besteht. Auf diesem Boden wird das Zuckerrohr der vielen Zuckerunternehmungen in Java kultiviert.

In der Versuchsstation zu Pasoeroean ist eine große Zahl Bodenanalysen gemacht und publiziert worden. Diese sind jedoch sogenannte Bauschanalysen. Ich habe dagegen die Zusammensetzung dieser Tone in detaillierter Weise untersucht, im Zusammenhang mit dem Grade der Verwitterung und der Löslichkeit der Bestandteile.

Diese vulkanischen Böden sind alle entstanden aus den Dioriten und Diabasen der vulkanischen Eruptionen. Diese Gesteine verwittern schnell, weil sie nicht aus Quarz und sauren Silicaten, sondern aus basischen Silicaten bestehen. Feuchtigkeit, Wärme und Kohlensäure sind in dem tropischen Klima von Java schnellwirkende Verwitterungsagenzien. Der feinste Schlamm dieser verwitterten Gesteine, der nach einem Tage noch im Wasser schwebend bleibt, ist in verdünnter Lauge und in verdünnter Salzsäure löslich.

Was von dem Gestein noch unverwittert übrig ist, beträgt gewöhnlich 40—50%, bisweilen nur einzelne Prozente.

Die unverwitterten Bestandteile, die sehr klein waren, wurden untersucht nach der von Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK erfundenen Methode durch Bestimmung der Brechungsexponenten der kleinen Partikelchen.¹

Dadurch wurden erkannt als primäre Bestandteile:

Feldspat (besonders Plagioklasen) — Amphibol — Hornblende — Biotitglimmer;

und als sekundäre Bestandteile oder Verwitterungsprodukte:

Kaolin — Opal;

vermutlich auch:

Hydrargillit.

¹ Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung. Wiesbaden 1898. Diese Bestimmungen wurden ausgeführt durch die Herren Mineralingenieure LÖB und K. W. VAN GELDER zu Delft. Später hat Prof. GRÜTTERINK zu Delft noch speziell das kleine Verwitterungsmaterial auf die Anwesenheit von Hydrargillit und Opal untersucht. Ich bin diesen Herrn großen Dank verpflichtet für ihre Untersuchungen.

Die freie Kieselsäure¹ ist außerdem in der Erde als eine Ausschüttung beobachtet worden. Der Boden erhält eine Bewässerung, und das Leitungswasser, welches von Flüssen und Bächen her stammt, enthält viel aus dem Boden aufgenommener oder dahin geführter Kieselsäure. Im trockenen Mousson bedeckt sich der Ackerboden oft mit einem weissen, moosartigen Anflug. Auch sind gelbartige oder grauweisse, blumenkohlartige Stellen beobachtet worden, welche nach den Beobachtungen von Herrn KOBUS wie kleine Röhren aussahen. In den weissen Stellen sah Herr Administrator HASSELMANN oft nur Diatomeenpanzer. Auch Herr KOBUS beobachtete dieselben, jedoch an anderen Stellen fand er Gips, denn nach Behandlung mit einem Tropfen Salzsäure erschienen Gipskrystalle. Dr. KRAMERS, früher Direktor der Versuchsstation in Pasoeroean, hat schon vor einigen Jahren Kieselsäure in diesem weissen Anflug gefunden.

Zweimal habe ich von Herrn MARR, Assistent an der Versuchsstation, Erdschollen, mit weissem Anflug bedeckt, erhalten. Ich habe darin jedoch keinen Gips, sondern nur Diatomeen gefunden. Sie waren aber sehr klein, auch unter dem Mikroskop, und von verschiedener Grösse. Die meisten hatten eine Fischform und liefen an beiden Enden spitz zu; auf der oberen Seite zeigten sie eine Reihe von kleinen Augen.

Mit einer feinen Nadel wurde so viel als möglich von dem Anflug gesammelt, es gelang aber nicht, sie auf diese Weise von der Erde zu trennen (a). Darauf wurde eine zweite Portion (b) davon, noch weniger gut von der Erde getrennt, gesammelt.² Die Mengen betrugen:

a)	b)
155 mg	379 mg
Darin wurde gefunden:	Darin wurde gefunden:
17 mg SiO_2	25 mg SiO_2
4.1 „ Al_2O_3 (in verd. Lauge lösl.)	7.6 „ Al_2O_3 (in verd. Lauge lösl.)

¹ Herr LOEB und VAN GELDER, und später noch Prof. GRÜTTERINK haben unzweifelhaft Opal determiniert. Die Anwesenheit von Hydrargillit meinen die beiden ersten Herrn auch erkannt zu haben, aber im Material von Prof. GRÜTTERINK ist dieses Vorkommen noch problematisch.

² Die Erde wurde mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung ergab nur ein geringes Residuum. Dieses Residuum wurde während 5 Minuten bei 60° mit verdünnter Lauge ausgezogen, darauf schwachsauer gemacht und auf einem Wasserbade zur Trockne eingedampft, bis die Salzsäure gänzlich ausgetrieben war. Das Residuum wurde mit einem Tropfen Salzsäure aufgenommen, und die Kieselsäure abfiltriert. Im Filtrat hiervon wurde die Al_2O_3 bestimmt.

Das Molekülverhältnis zwischen Al_2O_3 und SiO_2 war darin:

a)	b)
1:7 Mol.	1:6 Mol.
Also viel freie Kieselsäure.	

Was nun den Gips in dem weissen Anflug betrifft, so wurde aus der wässerigen Lösung von a) und von b) nur 1 mg BaSO_4 erhalten. Nur eine Spur Schwefelsäure war also anwesend.

Dafs freie Kieselsäure in der Erde mit dem weissen Anflug zugegen war,¹ wurde durch die Ausziehung mit verdünnter Lauge (von 1.08 spez. Gew. = 5% NaOH) während 5 Minuten bei 60° bewiesen. Nur sehr wenig Al_2O_3 konnte dadurch gelöst sein. Denn in drei Proben der Erde (c, d, e) wurden auf diese Weise gelöst:

c) 0.29% Al_2O_3 und 1.3% SiO_2 ,
das Verhältnis im Mol. war also 1:8;

d) 0.18% Al_2O_3 und 2.47% SiO_2 ,
das Verhältnis im Mol. war also 1:8.7;

und bei einer etwas längeren Behandlung mit der Lauge:

e) 2.8% Al_2O_3 und 6.0% SiO_2 ,
das Verhältnis im Mol. war also 1:4.3.

Die erste Ausziehung der Erde mit sehr verdünnter Lauge bewies also, in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung, dafs freie Kieselsäure in der Erde enthalten war, und zwar als Diatomeen und als Opal. Die nachfolgenden Auszüge, sowohl mit verdünnter Salzsäure, wie mit verdünnter Lauge, lösten Al_2O_3 und SiO_2 im Verhältnis von 1:3 Mol. auf. Sie zeigten also die Anwesenheit eines leichtlöslichen Silicats an.

¹ Diese Erde stammte aus der Umgegend von Pasoeroean.

² Diese Methode habe ich schon seit mehr als 20 Jahren angewandt. Je nachdem die Salzsäure konzentrierter ist, um so mehr ausgeschiedene Kieselsäure bleibt ungelöst. Dagegen, je verdünnter die Salzsäure ist, um so mehr Kieselsäure löst sich. Das ist früher nie in Betracht gezogen worden, und darum sind alle früheren Bestimmungen in den Analysen von Mineralien und von Böden wertlos. Jedoch eine Erwärmung bei 60° während 5 Minuten mit Natronlauge vom spez. Gew. 1.04 genügt um die amorphe Kieselsäure, wie dieselbe aus den Silicaten ausgeschieden ist, in Lösung zu bringen. Ja, selbst als diese amorphe Kieselsäure während kurzer Zeit geglüht, ist es noch in der Lauge vom spez. Gew. 1.04 bei 60° löslich geblieben. Dagegen werden durch Digestion mit verdünnter Lauge während 5 Minuten nur einzelne Milli-

Um zu untersuchen, welches Silicat oder welche Silicate im verwitterten Teil dieser aus vulkanischen Auswürflingen bestehenden Erde enthalten waren, wurde die Erde hintereinander mit verdünnter Lauge und mit Salzsäure von zunehmender Konzentration ausgezogen. Dazu dienten die folgenden Lösungsmittel, welche einmal oder mehrmals angewandt wurden. Nach jedem Auszug mit Salzsäure wurde die Erde mit verdünnter Natronlauge (von 1.04 spez. Gew.) während 5 Minuten digeriert, um die SiO_2 , welche aus dem Silicat abgeschieden, jedoch ungelöst geblieben war, noch in Lösung zu bringen, ohne merkbares Silicat mitzulösen. Diese Kieselsäure wurde bestimmt und der schon bestimmten zugezählt.

Schließlich blieben nach allen diesen Ausziehungen nur ungefähr 15% der Erde ungelöst übrig. Davon wurde nur $\frac{1}{2}\%$ durch konzentrierte Schwefelsäure bei Erhitzung zersetzt und gelöst.

Fünf Proben dieser Erde, welche den weissen Anflug zeigte, wurden auf oben erwähnter Weise ausgezogen und analysiert. Sie stammten her von der Unternehmung Boegoelkidoel bei Pasoeroean. In der Tabelle 2 ist angegeben, wie die Lösungsmittel aufeinanderfolgten, und wieviel Al_2O_3 hintereinander durch die verschiedenen Lösungsmittel in Lösung gekommen war (wie in den Analysen I und II); oder mehr auf einmal durch wiederholte Ausziehung mit verdünnter Salzsäure (wie in Analyse III); oder auf einmal durch wiederholte Ausziehung mit einer verdünnten Salzsäure (a) und darauf

gramme Al_2O_3 aus dem Silicate gelöst, so dafs dadurch nur ein geringer Fehler in der Bestimmung des löslichen Silicats gemacht werden kann. Die Kieselsäure, welche durch die Digestion mit verdünnter Lauge bei 60° gelöst wurde, ist (wie schon oben bemerkt) immer bestimmt und der übrigen Kieselsäure zugezählt worden.

Um Zeit zu ersparen bei all diesen Auszügen mit Säure und mit Lauge, wurde die Lösung (nach Verdünnung mit Wasser) nicht abfiltriert, aber so weit als möglich klar abgegossen. Annähernd wurde darnach bestimmt, wie viel Lösung noch bei der Erde verblieben und also nicht abgegossen war. Da nun die abgegossene Lösung gemessen und danach analysiert war, so konnte die Menge SiO_2 und Al_2O_3 , welche bei der Erde verblieben war, berechnet und bei der übrigen Menge addiert werden; dagegen aber mußte die im folgenden Auszug gefundene Menge SiO_2 und Al_2O_3 usw. abgezogen werden. Denn diese Menge war natürlich beim folgenden Auszug hinzugekommen, indem es zu diesem Auszug gehörte.

Ist früher oft bei Böden und Mineralanalysen die freie oder freigemachte Kieselsäure bestimmt durch Erhitzung der Erde oder des Minerals mit einer mehr oder weniger verdünnten Lösung von kohlensaure Natron, so wurde dadurch der Fehler gemacht, dafs das Natron etwas Silicat zersetzte und löste.

mit halbkonzentrierter Salzsäure (b) (wie in den Analysen IV und V). Die Analysen sind also alle vollständige oder fast vollständige (Analyse III) Analysen der löslichen Bestandteile. Zusammen wurde gefunden:

Tabelle 1.

	Minimum in %	Maximum in %	Im Mittel	Auf 100 Tle. Mineral- substanz berechnet
SiO ₂	33.6	34.2	33.9	42.12
Al ₂ O ₃	18.8	18.9	18.85	23.42
Fe ₂ O ₃	8.6	8.9	8.75	10.87
CaO	1.6	1.7	1.65	2.05
MgO	0.6	0.7	0.65	0.80
K ₂ O	0.34	0.41	0.37	0.46
Na ₂ O	±0.1	±0.1	±0.1	0.1
Wasser u. Humus	18.8	19.2	19.0	—
Ungelöst	16.0	16.5	16.25	20.18

In der folgenden Tabelle sind die Mengen Al₂O₃ und SiO₂ angegeben, welche durch die auf folgenden Lösungsmittel sich lösen.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Nr. I			Nr. II			Nr. III			Nr. IV			Nr. V		
	Gelöst % Al ₂ O ₃	Verhältniszahl Molek. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃		Gelöst % Al ₂ O ₃	Verhältniszahl Molek. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃		Gelöst % Al ₂ O ₃	Verhältniszahl Molek. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃		Gelöst % Al ₂ O ₃	Verhältniszahl Molek. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃		Gelöst % Al ₂ O ₃	Verhältniszahl Molek. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	
	Zus.			Zus.			Zus.			Zus.			Zus.		
k ₁	0.30		8	0.5		8	2.8	4.3							
k ₂	0.83		3.8												
k ₃	0.91		3.6												
k ₄	0.73	2.8	3.3				6.8	9.6	3.1				13.6	13.6	3.3
a ₁	2.0	4.8	3.3	1.9	2.4	3.9									
a ₂				3.9	6.3	3.6									
b ₁				4.5	10.8	3				9.9	9.9	3.3	4.9	18.5	3.0
b ₂	12.4	17.2	2.9	4.5	15.3	3.3				6.7	16.6	2.9			
b ₃										3.0	19.6	2.2			
c	1.5	18.6	2.2	8	17.1	2.9									

¹ In den Spalten 3, 5, 7, 9 und 11 der Tabelle.

² In den Spalten 2, 4, 6, 8 und 10 der Tabelle. Ob diese Zahlen durch 102 oder durch 100 dividiert werden, macht nur eine geringe Differenz.

Die Mengen SiO_2 sind nicht angegeben, aber wohl das Verhältnis in Molekülen der gefundenen Mengen SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3 . Weil das Molekulargewicht von Al_2O_3 102 beträgt, so gibt die Prozentzahl der Al_2O_3 , durch 100 geteilt, auch ungefähr 1 Mol. Al_2O_3 an.

Die darauffolgenden Ausziehungen mit verdünnter Lauge und verdünnter Salzsäure, und danach mit noch stärkerer Salzsäure, lehrten, dafs, indem zuerst weniger als $\frac{1}{2}\%$ Al_2O_3 gelöst wurde, freie Kieselsäure in Lösung kommt, so dafs die Verhältniszahl sehr hoch ist und beträgt: 8.

Zweitens: dafs bei der Lösung von noch $\pm 2\%$ Al_2O_3 mehr der Einflufs der freien Kieselsäure noch merkbar ist, und wenn man mit einer verdünnten Säure nachher auszieht, ebenso der Einflufs dieser Säure auf die Lösung merkbar ist, so dafs die Verhältniszahl zwar unter 8 sinkt, jedoch noch beträgt (Tabelle 3)¹ 4.3 bis 3.9.

Drittens: dafs für die weiteren Prozente gelöster Al_2O_3 , von 2% bis zu 14% mehr, die Verhältniszahl in verschiedenen Analysen gefunden ist 3.3 bis 2.9, gleichgültig ob mit Lauge oder mit verdünnter Säure oder mit stärkerer Säure (a und b) einmal oder wiederholt ausgezogen war, so dafs man annehmen darf, dafs 17—18% der gelösten Menge Al_2O_3 die obengenannte Verhältniszahl besitzt (Tabelle 4).

Viertens: dafs auch Silicat anwesend ist, welches der Verhältniszahl 2 entspricht, die der Kaolin besitzt. Dieses Silicat ist jedoch schwerer löslich als erstgenanntes, denn es kommt erst durch die stärkste Säure bei Siedehitze und dann noch langsam in Lösung. Die gelöste Menge Al_2O_3 steigt dann von $\pm 16\text{—}17\%$ bis $18\text{—}19\%$.

In den Auszügen b_3 und c der Analysen I und IV kommt die Verhältniszahl schon herab zu 2.2, und also nahe an 2.0.

1

Tabelle 3.

Analyse I.			Analyse II.		
Lösungs- mittel	Gelöst Al_2O_3 in %	Verhältnis- zahl	Lösungs- mittel	Gelöst Al_2O_3 in %	Verhältnis- zahl
k_1	0.8	8.0	k_1	0.5	8.0
k_2	0.83	3.8	a	1.9	3.9
k_3	0.91	3.6		2.4	
k_4	0.73	3.3			
	2.47 %				

Analyse III.

Lösungsmittel	Gelöst Al_2O_3 in %	Verhältniszahl
k_1 bis k_4	2.8	4.3

Das Verwitterungssilicat in dem vulkanischen Ton von Pasoeroean enthält also ein leichter zersetzbares Silicat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 3\text{SiO}_2$, und daneben eine Menge schwer zersetzbares Silicat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, was ich kaolinartiges Silicat genannt habe. Die Ausziehung mit Salzsäure und mit Schwefelsäure hat also schon gelehrt, daß im Ton ein sehr schwer zersetzbares Silicat vorkommt: der Kaolinit.

Indem jedoch im Ton von Pasoeroean die Menge davon nur klein ist, so kommt es in anderen alluvialen Tonen, sowohl in den Niederlanden, wie in Java, Sumatra und Surinam in größerer Menge und schärfer hervor. Ich fand es im:

- Löss (aus der Provinz Limburg);
- schweren Ton des Y- und Zuiderseebusen;
- schweren Ton der Alluvia des Keningflusses (Residenz Rembang, Java);
- schweren Ton der Alluvia an der Meeresküste (Surinam);
- leichteren Ton (Zavelboden des Haarlemer-Meerbusens) und weiter in den Niederlanden.

Denn, als diese Erden wiederholt mit verdünnter, mit kalter und mit heißer Halbsalzsäure ausgezogen waren, blieb noch eine merkbare Menge Erde zurück, wovon ein Teil zersetzbar ist durch erhitzte konzentrierte Schwefelsäure.

Das durch Salzsäure zersetzte Silicat hat die Verhältniszahl ± 3 ; das (viel schwerer zersetzbare) durch erhitzte Schwefelsäure zersetzte hat die Verhältniszahl 2 und ist das kaolinische. Tabelle 5 (s. S. 229).

Tabelle 4.

Lösungsmittel	Gelöst Al_2O_3	Verhältniszahl	Analyse
<i>a</i>	2.8 bis 4.8 % = 2 %	3.3	I
<i>a</i>	2.8 „ 9.6 % = 6.8 %	3.1	III
<i>a</i> und <i>b</i>	2.4 „ 15.2 % = 12.8 %	3.3	II
<i>a</i> „ <i>b</i>	12.4 „ 17.2 % = 4.8 %	2.9	I
<i>b</i>	9.9 „ 16.6 % = 6.7 %	3.1	IV
<i>b</i>	13.6 „ 18.5 % = 4.9 %	3.0	V

Selbst, wenn man vom Anfang der Ausziehung an mit *a* oder mit *b* beginnt, ist der Einfluß der geringen Menge freie Kieselsäure noch wenig merkbar auf die Verhältniszahl, und erhält man die Zahl 3

<i>a</i>	0 bis 9.9 % = 9.9 %	3.3	IV
<i>a</i> und <i>b</i>	0 bis 13.6 % = 13.6 %	3.3	V

Tabelle 5.

Bodenarten	% Al_2O_3 gelöst durch Salzsäure	Verhältnis- zahl Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3	% A_2O_3 gelöst durch Schwefel- säure	Verhältnis- zahl Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3
Löss (Prov. Limburg)	4 %	3.7 bis 3.4	1.7 %	2.0
Zuidersee- und Y-Ton	6.2 %	3.1	5.0 „	2.2
Javaton (Alluv. d. Kening)	6.9 „	3.0	4.2 „	2.0
Sumatraton Deli (grau)	7.9 „	2.7	12.8 „	2.2
Sumatraton Deli (rotbraun)	10.8 „	2.7	4.0 „	2.0
Surinamton (lang kultiviert)	9.9 „	3.2 bis 3.0	11.7 „	2.0
Surinamton (kurz kultiviert)	12.2 „	2.8 „ 2.7	8.8 „	2.0
Surinamton (andere Probe)	11.6 „	2.8 „ 2.7	7.9 „	2.0

Es ist fraglich, ob der vulkanische Ton (wie der Ton von Pasoeroean) auch noch eine lateritische Verwitterung erfährt und Produkte gibt, worin die Verhältniszahl unter 2 herabsinkt und selbst Null erreicht; und ob diese Produkte sich leicht in verdünnter Lauge und verdünnter Säure lösen. Weil im Bodenwasser dieses Tones so viel lösliche Kieselsäure vorkommt, und weil im ersten Auszug mit verdünnter Lauge freie Kieselsäure anwesend ist, so macht das wahrscheinlich, daß auch einige lateritische Verwitterung stattfindet, wodurch ein kieselsäureärmeres Produkt in geringer Menge zuerst gebildet wird. Im Zusammenhang damit ist es wichtig, daß sowohl in Ost- wie in West-Java Schichten vorkommen, welche mit den Urbänken (sowohl die eisenoxydreichen als die eisenoxydarmen Urbänke) in den Niederlanden vergleichbar sind, nämlich die Padaschichten. Darin finden Absetzungen von Kieselsäure, Silicaten und Eisenoxyd statt, welche eine harte Urschicht bilden. Diese Padaschichten zeigen Produkte einer lateritischen Verwitterung.¹ Auch die vulkanischen Böden von Deli in Sumatra und von Surinam zeigen diese Produkte. Die Verhältniszahl kommt auf 0.3 herab (siehe die Verhältniszahl in Tabelle 6 auf S. 230), und die Produkte sind leichter löslich in verdünnter Lauge und Säure als die Verwitterungsprodukte im Ton von Pasoeroean.

Auf die Böden mit lateritischer Verwitterung komme ich in

¹ Siehe meine Abhandlung: „Kenntnis der Verwitterungsprodukte in Ton, vulkanischen- und Lateritböden“, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 270—272, Padasböden.

Tabelle 6.

Bodenarten		Verhältnis- zahl Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3 durch Salzs. gelöst	% Al_2O_3 in Lauge u. in Salzsäure löslich	% Al_2O_3 zusammen in Salzs. u. in Schwefels. löslich
Padas-Java	Gelbe	0.3	4.0	15.1
	Rote	0.77	9.5	24.2
	Braune	1.3	2.8	23.3
Delierde auf Sumatra	Rotbraune	0.9	12.4	26.6
	Graue	2.1	12.9	14.8
Suri- name- ton	Hohe Ufer der u. Nickerie	0.3	8.6	35.9
	Bei d. Avenovero Wasserfall	1.4 bis 1.5	14.4	27.9
	Linkerseite d. Blanche Marie	0.3 „ 0.4	11.0	22.5
	Nördlich von Blanche Marie	0.7 „ 1.7	11.5	—
	Rechtes Ufer der Fallawatra	0.2 „ 0.3	18.3	30.3

einer folgenden Mitteilung zurück.¹ Als Verwitterungsprodukte sind also im vulkanischen schweren Ton von Pasoeroean anwesend, ebenso wie in alluvialen Böden von Java, Sumatra, Surinam:

Ein Verwitterungssilicat zersetzbar durch Salzsäure mit der Verhältniszahl ± 3 .

Ein Verwitterungssilicat zersetzbar durch erhitzte konzentrierte Schwefelsäure mit der Verhältniszahl 2 (das kaolinartige).

Außerdem sind noch Verwitterungssilicate bekannt, worin die Verhältniszahl höher und niedriger ist. Die Verhältniszahl steigt von 3 bis 5 in den Zavelböden des Alluviums. Es geht herab von ± 3 bis 0.3, ja bis Null, in den vulkanischen Böden von Deli, Surinam, und in den Padasböden von Java wenn diese eine lateritische Verwitterung erfahren. Die Produkte dieser lateritischen Verwitterung sind leichtlöslich in verdünnten Laugen und Säuren.

Die Ursachen dieser Verwitterung, sowohl der gewöhnlichen wie auch der kaolinischen und der lateritischen, und der Gang derselben, sind uns noch so gut wie unbekannt. Also können wir noch kein Bild des Mechanismus dieser Verwitterungsarten entwerfen, welches die Erscheinungen auch nur einigermaßen befriedigend decken würde.

Es erheben sich allerhand Fragen, die wir noch nicht zu beantworten vermögen.

¹ Es ist erwünscht, dafs in diesen Gegenden untersucht wird, ob da Böden vorkommen ohne Padasbildung, welche doch eine lateritische Verwitterung erfahren.

Welches Produkt entsteht zuerst und am meisten? Entsteht das schwer zersetzbare kaolinartige zuerst, oder das löslichere SiO_2 -reichere? Entsteht das SiO_2 -ärmste, am meisten in der Verwitterung fortgeschrittene, laterithaltige Silicat am spätesten, und unter welchen besonderen Umständen?

Der Bau dieser gewöhnlichen, kaolinischen, lateritischen Produkte muß gewiß sehr verschieden sein, doch kennen wir die Faktoren nur wenig, welche diese Verwitterungsarten am meisten fördern. Auch die Mengen derselben sind sehr wechselnd, wie die folgende Tabelle beweist:

Tabelle 7.

Verhältnis zwischen den Mengen kaolinischem Verwitterungsilicat und dem Silicat mit ± 3 Mol. SiO_2 .

Löss	1 : 2.3
Sumatra (grauer Ton)	1 : 2.0
Javaton (Alluv. der Kening)	1 : 1.6
Surinamton (kurz kultiviert)	1 : 1.5
Surinamton (kurz kult., andere Probe)	1 : 1.4
Surinamton (lange kultiviert)	1 : 0.8
Zuidersee- und Y-Ton	1 : 1.3

Der lange kultivierte Surinamton enthält also unter den untersuchten Proben die größte Menge kaolinisches Silicat. Jedoch die Zahl untersuchter Bodenarten ist noch viel zu klein, um daraus allgemeingültige Regeln abzuleiten. Eine viel größere Zahl ist dazu nötig.

Da das kaolinische Silicat erst durch heiße konzentrierte Schwefelsäure zersetzbar ist, macht vermutlich, daß es näher steht an krystallinischem Kaolinit und als solches zu betrachten und mikrokristallinisch ist.

So ist auch die Alaunerde, welche sich aus einer alkalischen Lösung durch die langsame Einwirkung von der Kohlensäure der Luft aus der Lösung absetzt, eine chemische Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und mikrokristallinisch, und schwerer löslich in Säuren geworden als vorher.¹

Es ist also möglich, daß das kaolinische Silicat ebenso mikrokristallinisch ist, und es bleibt fraglich, ob es ein kolloidales primäres Verwitterungsprodukt des ursprünglichen Silicats ist, welches

¹ Siehe meine Abhandlung: Le colloïde d'alumine et l'hydrate d'alumine. Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas (1888), Tome VII, p. 82—86.

langsam in ein krystallinisches umgesetzt ist, oder ein primäres krystallinisches Verwitterungsprodukt. Wie das sein möge, es ist in einem anderen Zustand als das kolloidale Verwitterungssilicat $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, und viel schwerer zersetzbar (obschon es weniger Moleküle auf 1 Mol. Al_2O_3 enthält. Das gibt uns eine gewisse, wenn auch noch ungenügende Erklärung davon, daß zwei verschiedene Verwitterungssilicate in der Bauerde vorkommen.

Wir mögen darum annehmen, daß das kaolinartige in Salzsäure unlösliche oder schwerlösliche Silicat mikrokrySTALLIN ist, oder jedenfalls ein sphärolithischer Übergang dazu, und daß das andere Silicat kolloidal ist; und daß die Verwitterungssilicate mit der Verhältniszahl < 2 weiter in der Verwitterung fortgeschritten sind als das andere mit der Verhältniszahl 3 oder > 3 ; außerdem ist es in demselben Maße leichter löslich in verdünnter Lauge und Säuren.

Das Eisenoxyd und die alkalischen Basen CaO , MgO , K_2O , Na_2O und das MnO im Verwitterungssilicat.

Diese Stoffe sind Verwitterungsprodukte der Hornblende oder Amphibol, der Feldspate, Glimmer usw. in den Dioriten, Diabasen, Basalten der Gesteine. Die Frage ist, ob diese Bestandteile als freie Einmischung zwischen den Erdteilchen oder ob sie ein Teil ausmachen des Verwitterungssilicats, ob sie dabei krystallinisch oder amorph, ob sie absorbiert oder nicht absorbiert sind; abgesehen natürlich von den noch unverwitterten krystallinischen Teilen des Gesteins. Weiter ist es fraglich, ob sichtbare Absetzungen in der Erde anwesend sind, und ob die verschiedenen Auszüge der Erde etwas lehren können über diejenige Weise, in welcher die vier Basen in der verwitterten Erde vorkommen.

Das Eisenoxyd.

Dieses kommt frei und gebunden vor.

Der durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht zersetzte und nicht gelöste Teil der Erde beträgt ungefähr 16% oder weniger, und enthält die unverwitterten Fragmente von Hornblende usw. In verdünnter Salzsäure löst das Eisenoxyd sich um so leichter, je nachdem es als ein dünnerer Hydrogel abgeschieden und weniger physisch modifiziert ist. Durch Trocknen und Erhitzen verliert es Wasser und wird schwerer löslich in verdünnter Salzsäure. Selbst durch die Zeit und unter Wasser kann der kolloidale Hydrogel

von Fe_2O_3 ¹ Wasser verlieren und schwerer in verdünnter Salzsäure löslich werden.² Da jedoch durch Salzsäure auch mehr oder weniger verwittertes Silicat gelöst wird, und dieses Silicat Eisenoxyd enthalten kann, so kann sowohl aus der Farbe der Erde etwas über die Anwesenheit von freiem Eisenoxyd abgeleitet werden, als aus der Löslichkeit in Salzsäure.

Das ist z. B. der Fall, wenn das Eisenoxyd in Lösung gewesen ist und sich mehr oder weniger abgesetzt und angehäuft hat zwischen den Erdteilchen in abgesonderten Bahnen, wo Pflanzenteile und Pflanzenwurzeln sind, oder wo es sich in Hohlräumen abgesetzt hat.

So ist der schwere Ton aus Surinam (früher analysiert) in Farbe verschieden, je nachdem er aus frisch urbar gemachtem Boden oder aus einem lange kultivierten Boden her stammt. Der frische Ton ist dunkelgrau, der lange kultivierte rötlich, durch viele rote darin abgesetzte Teile.

Die Analyse lehrte, daß dieser Ton enthielt:

I	II
In frischem Ton:	In länger kultiviertem Ton:
4.12% Fe_2O_3	5.07% Fe_2O_3 , also 0.95% mehr

¹ Der Hydrogel von Fe_2O_3 , welcher frisch bereitet 4.5 Mol. H_2O enthielt, hatte, nachdem er 7 Jahre unter Wasser verblieben war, nur ± 1.5 Mol. H_2O behalten. Derselbe Gehalt wurde bei diesem Hydrogel gefunden, nachdem er 10 Jahre im lufttrocknen Zustande verblieben war. (Siehe 4. Abhandlung 1899. Die Isotherme vom kolloidalen Eisenoxyd, S. 201 ff.)

² Dieses „löslicher werden“ bedeutet, daß die Salzsäure stärker oder wärmer sein muß, oder länger einwirken, wenn es eine gleiche Menge Fe_2O_3 in derselben Zeit lösen kann. Man vergißt so oft bei der Beurteilung der Löslichkeit, den Faktor der Zeit genügend in Betracht zu ziehen.

Wenn die Zeit der Einwirkung gleich ist, kann ein krystallinisches Silicat, und ebenso das Fe_2O_3 , eine verschiedene Löslichkeit in Salzsäure zeigen; erstens je nach seiner Zusammensetzung, zweitens je nach seines losen oder dichteren Baues. Bei den amorphen Silicaten und dem Eisenoxyd kommt der physische Bau in der ersten Stelle in Betracht. Darum, wie feiner das amorphe Silicat und das Eisenoxyd durch die Verwitterung geworden ist, wie schneller es durch Salzsäure gelöst wird, und um so verdünnter die Salzsäure sein kann. Je weniger Wasser dagegen das Eisenoxyd enthält, um so höher ihre Farbe ist und um so schwerer löslich. Der gelbe Padas löst sich schon in verdünnter Salzsäure, der rote Padas ist schwerer löslich, der braune Padas ebenso. Ich komme darauf später zurück.

und daß die größere Menge Fe_2O_3 leichter löslich war in Salzsäure. Übrigens war die Zusammensetzung wenig verschieden. Die Menge Silicat war in I jedoch etwas leichter löslich, wie es im frischen Ton zu erwarten war. Dagegen war das Eisenoxyd leichter löslich in II, weil mehr freies anwesend war. Das ist ersichtlich aus der Tabelle 8:

Tabelle 8.

Auszug mit:	I	II	I	II
	Al_2O_3 in %		Fe_2O_3 in %	
Verdünnter Salzsäure (a)	1.23	1.0	0.73	1.73
2 mal mit halb Salzsäure (b)	8.0	6.8	3.08	3.09
Starker Salzsäure (c)	2.5	31	0.31	0.25
	11.7	10.9	4.12	5.07

Nachdem das leichter lösliche Eisenoxyd aus I und II gelöst ist, ist die übrige Menge wenig verschieden. Denn die Mengen (3.08 und 3.09), welche durch halb verdünnte Salzsäure gelöst wurden, sind gleich; und was von (c) gelöst wurde differiert um 0.06% . Die ganze Menge Eisenoxyd in beiden Proben anwesend, differieren nicht viel mehr voneinander ($5.07 - 4.12 = 0.95$) als die Mengen durch verdünnte Salzsäure gelöst ($1.73 - 0.73 = 1$).

Wenn das durch Salzsäure zersetzbare und lösliche Verwitterungssilicat eine Absorptionsverbindung wäre, welche auch alkalische Basen enthielt, dann konnte es eine Zusammensetzung haben, die unabhängig wäre von der durch verdünnte Säuren oder Basen daraus gelöste und entfernte Menge Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Das ist jedoch nicht der Fall.

Versuche von HISSINK (noch nicht publiziert) haben gelehrt, daß die Bestandteile von zeolithischen Silicaten (nach GANS aus Hydrogels kunstmäßig bereitet) durch verdünnte Säuren oder Basen in einem anderen Molekularverhältnis gelöst werden als worin sie ursprünglich enthalten waren. Eine Berechnung also, wie die Verhältniszahl zwischen den Molekülen Al_2O_3 und den Molekülen Fe_2O_3 (oder alkal. Basen) sich bei den aufeinanderfolgenden Ausziehungen ändert, je nachdem diese Bestandteile daraus gelöst und entfernt werden, wird nichts sicheres über die Zusammensetzung dieser Absorptionsverbindungen lehren. Ich konnte daraus nur berechnen, daß das Verhältnis erst reicher, und nachher ärmer wird an Fe_2O_3 auf 1 Mol. Al_2O_3 .

Die vier alkalischen Basen.

Diese Mengen wechseln ebenso in den verschiedenen Auszügen; sie sind jedoch zu klein, um brauchbare Zahlen daraus abzuleiten. Nur ergibt es sich, daß der Kalk am schwächsten gebunden ist, wie ich immer bei meinen zahlreichen Versuchen über das Absorptionsvermögen der Ackererde gefunden habe.¹ Indem die ganze Menge CaO 1.5 bis 1.7% in den Auszügen (a, b, c) betrug, löste sich schon 1.2% in (a), 0.3 bis 0.5 in (b); eine starke Säure (c) bringt wieder mehr CaO in Lösung, jedoch dann löst sich auch CaO aus dem unverwitterten Silicat.

Die Magnesia (im ganzen 6%) ist etwas stärker gebunden, und der Kali noch stärker. Die ganze Menge Kali durch (a), (b) und (c) gelöst betrug $\pm 0.37\%$. Davon wird durch (a) bei wiederholter Ausziehung 0.23% gelöst.

Es ist überhaupt nicht festzustellen, wieviel von dem Eisenoxyd und den vier Basen herkommt aus einer Reihe von mikroskopisch-kleinen krystallinen Silicaten, und wieviel aus einer Reihe von Absorptionsverbindungen der Hydrogels von SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 , welche kleine Mengen Basen absorbiert halten. Wohl ist es gewiß, daß in einer verwitterten Masse noch krystallinische Pseudomorphosen krystallinischer Silicate vorkommen.

In vielen Tonarten (Tone, Argiles, Clay), welche man früher für amorph gehalten hat, hat eine schärfere Untersuchung krystallinische doppelbrechende mikroskopisch-kleine Lamellen unterschieden, als Pseudomorphosen von krystallinischen Silicaten, welche sich entweder gleich bei der Verwitterung neu gebildet haben oder (was wahrscheinlich ist) mit der Zeit aus amorphem Material gebildet wurden. Nicht allein Kaolinit wurde darin entdeckt, sondern auch krystallinisches Calciumsilicat, Magnesit, Ferri- und Ferrosilicat, Chlorit,² Magnetit usw., im allgemeinen micaartige Lamellen, leicht spaltbar, doppelbrechend, und analog an Mica meistens monoklinisch. Die Tonarten, worin sie vorkommen, tragen verschiedene Namen, z. B. Celadonit, Chamoisit,³ Bavolit.⁴

¹ Das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landwirtsch. Versuchsstationen* 21 (1877), 135—191 u. 23 (1878), 265—303. Über die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landwirtsch. Versuchsstationen* 35 (1888), 69—136.

² Magnesiumsilicat, worin auch FeO und Al_2O_3 krystallinisch gebunden sind.

³ Worin ein Chlorit mit Magnetit. A. Lacroix, *Compt. rend.* 121 (1895), 737.

⁴ Mit einem eisenreichen Chlorit.

In den Tonarten, welche sich um das Halloysit und das Montmorollit gruppieren, kommt ein krystallinisches Produkt vor, das dem Kaolinit analog ist, obgleich es etwas weniger gegen Säuren beständig ist. Der Meerschäum enthält krystalline Lamellen, welche jedoch mit kolloidalen Produkten zusammenhängen. Der Nontronit ist ein Mineral, das aus einer krystallinischen Masse von Ferrisilicat besteht, analog ist an Kaolinit, und eine ähnliche Formel besitzt. Der Glaukonit wird in großer Menge in Grünerde und Rupellehm der tertiären Erdschichten gefunden, wie z. B. in der niederländischen Provinz Zeeland in 20—60 m Tiefe.¹ Eine Formel ist darauf nicht anwendbar, denn der Glaukonit besteht aus verschiedenen Aggregaten von chemischen Verbindungen (zusammen 40—55 % SiO_2 , 20—30 % Fe_2O_3 , 3—7 % FeO , 4—8 % K_2O). Der Glaukonit gibt Rechenschaft davon, daß in der Erde viel Kali gefunden werden kann, oder in kolloidalen Silicaten absorbiert sei. Alle diese Fälle erklären, wie zwischen verwitterten Erdmassen auch krystallinische Silicate vorkommen können.

¹ Dr. F. SEELHEIM, Grondboringen in Zeeland, Abhandl. der kgl. Akad. d. Wiss., Amsterdam 1879, S. 8.

Leiden, 22. März 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1909.

Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, auf Schwefel, Selen und Tellur.

Von

WILHELM PRANDTL und PAUL BORINSKI.

Das Schwefeltrioxyd tauscht leicht ein Sechstel seines Sauerstoffgehaltes gegen Chlor aus und liefert das sogenannte Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$.¹ Ein höher chloriertes Derivat des Schwefeltrioxyds stellt das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , dar, das zwar noch nicht durch direkte Chlorierung des Schwefeltrioxyds einwandfrei erhalten wurde, sich aber durch sein Verhalten gegen Wasser zweifellos als ein Abkömmling desselben mit sechswertigem Schwefel legitimiert. Wir haben die Einwirkung dieser beiden Chlorsubstitutionsprodukte auf Schwefel, Selen und Tellur studiert, um festzustellen, ob sich dabei ähnliche Verbindungen beobachten lassen, wie bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf diese Elemente. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, chlorierte Derivate des Schwefelsesquioxys und seiner Analogen darzustellen, so haben wir doch eine Reihe neuer Beobachtungen gemacht, welche im folgenden mitgeteilt werden sollen.²

I. Das Verhalten des Pyrosulfurylchlorids gegen Schwefel.

Trägt man trockenen, gepulverten Schwefel in Pyrosulfurylchlorid ein, so findet bei gewöhnlicher Temperatur auch nach langer Zeit keine Einwirkung statt. Beim Erhitzen von Pyrosulfurylchlorid mit Schwefelblumen destilliert, wie schon K. HEUMANN und P. KÖCHLIN³ feststellten, Chlorschwefel. Das Auftreten von Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$, das man nach dem Verhalten des Pyro-

¹ Über die Darstellung und die Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids siehe unsere Abhandlung in *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 24—33.

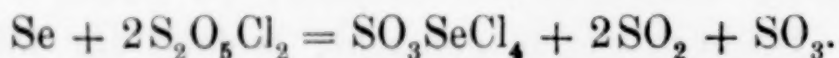
² Vgl. auch PAUL BORINSKI, Über die Einwirkung von Schwefeltrioxyd und dessen Chlorsubstitutionsprodukten auf Schwefel, Selen und Tellur. Inaugural-Dissertation, München 1909.

³ *Ber.* 16 (1883), 482.

sulfurylchlorids gegen Selen und Tellur (s. unten) erwarten könnte, haben wir nicht beobachtet. Dies hat sicherlich seinen Grund in der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindung; nach A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER¹ schmilzt das Schwefeloxytetrachlorid beim Erwärmen auf 57° unter Entwicklung von Chlor und Schwefeldioxyd, indem sich zugleich ein Teil in feinen weissen Nadeln verflüchtigt. Die entstandene Flüssigkeit besteht grösstenteils aus Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid: $4\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 5\text{SOCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$. Wenn sich also beim Erhitzen von Pyrosulfurylchlorid mit Schwefel wirklich $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ bilden sollte, so wird es doch sofort wieder weiter zerfallen.

II. Das Verhalten des Pyrosulfurylchlorids gegen Selen.

Trägt man in reines Pyrosulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur gepulvertes Selen ein, so ist keine Reaktion zu bemerken; insbesondere tritt keine Färbung auf, welche auf die Bildung einer dem Schwefelselensesquioxyd, SeSO_3 , nahestehenden Verbindung schliessen liefse.² Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so wird das Selen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd langsam in eine weisse Krystallmasse verwandelt, welche, wie die spätere Untersuchung ergab, mit dem schon auf anderem Wege erhaltenen Schwefelselenoxytetrachlorid, SO_3SeCl_4 , identisch ist. Die Reaktion verläuft also offenbar nach:



Zur Reindarstellung des Schwefelselenoxytetrachlorids wurden in einem kleinen Fraktionierkolben von ca. 25 ccm Inhalt einige Gramme gepulverten Selens mit überschüssigem Pyrosulfurylchlorid übergossen, dann wurde der Kolben oben zugeschmolzen und sein Ableitungsrohr in einen zweiten Fraktionierkolben gesteckt, der als Vorlage diente; das Abzugsrohr dieses zweiten Kolbens war mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung. Der Inhalt des ersten Kolbens wurde nun solange auf 120—140° erhitzt, bis alles Selen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd ver-

¹ Ber. 6 (1873), 998.

² Enthält das Pyrosulfurylchlorid Sulfurylhydroxylchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit beim Eintragen von Selen intensiv dunkelgrün; vgl. Z. anorg. Chem. 62 (1909), 28.

schwunden war; dann wurde das überschüssige¹ Pyrosulfurylchlorid unter vermindertem Druck in einem Schwefelsäurebade abdestilliert und die zurückbleibende krystallinische Masse noch längere Zeit im Vakuum auf ca. 150° erhitzt; schliesslich wurde das Ableitungsrohr des ersten Fraktionierkolbens abgeschmolzen. Auf diese Weise wurde das Präparat bei völligem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ganz rein erhalten.

Die weisse krystallinische Masse schmolz bei ungefähr 165° zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei ungefähr 185° überdestillierte. Die Analyse ergab die Formel SO_3SeCl_4 .

Angew. Subst. 0.7350 g. — Gef.: 1.4096 g AgCl, 0.1944 g Se, 0.5853 g BaSO₄.

„ „ 1.4700 g. — „ 0.3881 g Se.

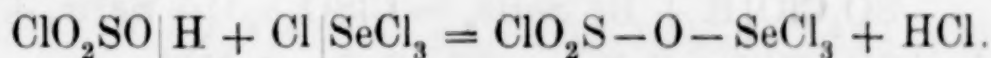
„ „ 1.5673 g. — „ 2.8854 g AgCl.

SO_3SeCl_4 .

Gefunden: Mittl. atomist. Verhältnis:

S	32.06	10.65	10.93	1.02
Se	79.2	26.31	26.45	26.40
4 Cl	141.80	47.10	47.42	45.52
3 O	48.00	15.94	—	—
SO_3SeCl_4	301.06	100.00		

Schmelzpunkt, Siedepunkt und chemische Zusammensetzung ergeben mit aller Sicherheit, daß unsere Verbindung mit dem von ROSE² und CLAUSNIZER³ beschriebenen Schwefelselenoxytetrachlorid identisch ist. ROSE erhielt diese Verbindung bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Selentetrachlorid, CLAUSNIZER bei der Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf SeCl_4 , ferner bei der Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf SeOCl_2 und SeO_2 , und bei der von Sulfurylchlorid auf Selenoxychlorid. CLAUSNIZER schreibt dem Schwefelselenoxytetrachlorid die Konstitutionsformel $\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{S} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O} \text{Se} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Cl}$ zu auf Grund seiner Bildung aus Sulfurylhydroxylchlorid und Selentetrachlorid nach:



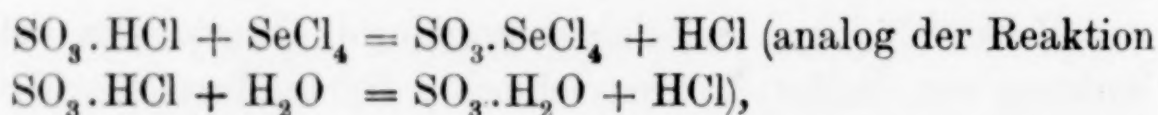
¹ Ein Überschuss an Pyrosulfurylchlorid ist notwendig als Lösungsmittel für das zuerst gebildete SO_3SeCl_4 , welches das unveränderte Selen überzieht und vor weiterem Angriff schützt. SO_3SeCl_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur in Pyrosulfurylchlorid sehr schwer löslich, leichter aber bei höherer Temperatur.

² Pogg. Ann. 44 (1838), 315; BERZELIUS' J. B. 19 (1840), 204.

³ Ber. 11 (1878), 2007. 2009.

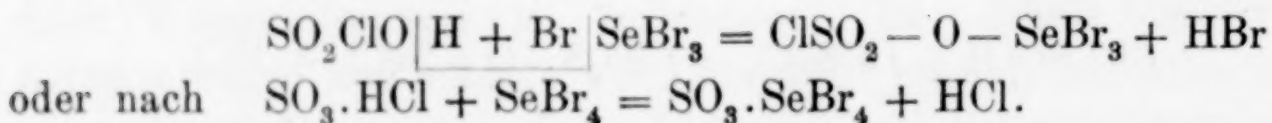
Er nimmt also an, daß ein Atom Chlor an Schwefel gebunden ist, und daß der bei der obigen Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff sein Chlor dem SeCl_4 entnommen hat.

Im Gegensatz hierzu betrachten wir das Schwefelselenoxytetrachlorid und die von uns dargestellte analoge Tellurverbindung (s. S. 244) als Additionsverbindungen höherer Ordnung zwischen SeCl_4 bzw. TeCl_4 und SO_3 und nehmen an, daß alle vier Cl-Atome mit dem Se bzw. Te verbunden sind. Die Verbindungen SeCl_4SO_3 und TeCl_4SO_3 sind in eine Klasse zu stellen mit den Doppelhalogeniden SeCl_4 , AuCl_3 ,¹ $\text{SeCl}_4\cdot\text{PCl}_5$,² und $\text{SeCl}_4\cdot\text{SbCl}_5$.³ Als Beweis für unsere Auffassung führen wir vor allem die Bildung von $\text{SeCl}_4\cdot\text{SO}_3$ und $\text{TeCl}_4\cdot\text{SO}_3$ bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Chloride des Selen und Tellurs an, ferner ihr Verhalten gegen Ammoniak (s. u.): sie reagieren damit in gleicher Weise wie freies SeCl_4 und TeCl_4 . Gegen CLAUSNIZERS Formel spricht ferner die Bildung des Schwefelselenoxytetrachlorids aus Selentetrachlorid und Schwefelsäure bzw. Pyroschwefelsäure; es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese chlorfreien Schwefelverbindungen durch Selentetrachlorid chloriert werden, nachdem umgekehrt Sulfurylhydroxylchlorid auf Selenoxychlorid und Selendioxyd chlorierend einwirkt unter Bildung von Schwefelselenoxytetrachlorid. Die Bildung dieser Verbindung aus Sulfurylhydroxylchlorid und Selentetrachlorid spricht nicht gegen unsere Auffassung; wir nehmen an, daß das Selen- und Tellurtetrachlorid den Chlorwasserstoff des Sulfurylhydroxylchlorids verdrängt, nach:



daß also der entwickelte Chlorwasserstoff ausschließlich dem Sulfurylhydroxylchlorid entstammt.

Eine Entscheidung zwischen unserer und CLAUSNIZERS Auffassung liefse sich herbeiführen durch den Versuch, auf Selen- oder Tellurtetrabromid Sulfurylhydroxylchlorid einwirken zu lassen. Die Reaktion kann verlaufen nach:



Sulfurylhydroxylchlorid reagiert aber einesteils mit Selen- und Tellurtetrabromid unter Entwicklung großer Mengen Brom und

¹ LINDET, *Compt. rend.* 101 (1885), 1492.

² BAUDRIMONT, *Compt. rend.* 55 (1862), 361; *J. B.* 1862, 54.

³ R. WEBER, *Pogg. Ann.* 125 (1865), 78; *J. B.* 1865, 229.

andernteils zerfällt es schon durch Spuren von Feuchtigkeit leicht in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Wir konnten deshalb den Versuch nicht einwandfrei durchführen. Wir haben dagegen die Versuche ROSES über die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Selen-tetrachlorid wiederholt und sie auch auf das Selen-tetrabromid ausgedehnt; wir haben dabei einige neue Verbindungen des Schwefeltrioxyds mit SeCl_4 , SeBr_4 und SeOBr_2 erhalten.

Einwirkung von SO_3 auf SeCl_4 und SeBr_4 .

Läfst man geschmolzenes, völlig hydratfreies Schwefeltrioxyd auf Selen-tetrachlorid einwirken,¹ so erhält man eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Zur Entfernung des überschüssigen Schwefeltrioxyds wurde sie im Schwefelsäure- oder Paraffinbade unter vermindertem Drucke erhitzt; wenn die Temperatur auf 75° gestiegen war, begann die zäh gewordene Flüssigkeit Krystalle auszuscheiden, und bei 110° war sie völlig zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle schmolzen bei 145° und zeigten bei wiederholter Darstellung die Zusammensetzung $2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$.

I.	Angewandte Substanz	0.6560 g.	—	Gefunden:	1.0931 g	AgCl .
	„	1.6400 g.	—	„	0.3751 g	Se.
	„	0.9840 g.	—	„	1.0660 g	BaSO_4 .
II.	Angewandte Substanz	0.7046 g.	—	Gefunden:	1.1672 g	AgCl .
	„	1.7616 g.	—	„	0.4165 g	Se.
	„	1.0570 g.	—	„	1.1274 g	BaSO_4 .
$2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$.						

				Gefunden:	
				I	II
2 Se	158.4	23.22		22.87	23.64
3 S	96.18	14.10		14.87	14.65
8 Cl	283.60	41.57		41.20	40.96
9 O	144.00	21.11		—	—
$2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$	682.18	100.00			

Erhitzt man die Verbindung $2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$ über ihren Schmelzpunkt (145°), so erhält man eine fast farblose zähe Flüssigkeit, welche im Vakuum bei 155° unter Abgabe von Schwefeltrioxyd

¹ Zu diesen und allen ähnlichen Versuchen verwendeten wir nach dem Beispiele von DIVERS und SHIMOSE, *Ber.* 16 (1883), 1008, schlangenförmig gebogene Glasröhren; zur Darstellung des reinen Schwefeltrioxyds verwendeten wir aber nicht wie jene ein Gemenge von Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd, sondern das käufliche Schwefelsäureanhydrid.

krystallinisch erstarrt. Die so erhaltene farblose Krystallmasse schmilzt bei 165° zu einer intensiv gelben Flüssigkeit, welche bei 185° siedet; sie ist also identisch mit dem aus Selen und Pyrosulfurylchlorid erhaltenen Schwefelselenoxytetrachlorid, was auch die Analyse ergab.

Angewandte Substanz 0.6074 g. — Gefunden: 1.1520 g AgCl.

„ „ 1.5185 g. — „ 0.3936 g Se.

„ „ 0.9111 g. — „ 0.7711 g BaSO₄.

SeCl₄.SO₃.

			Gefunden:
Se	79.2	26.31	25.92
S	32.06	10.65	11.62
4 Cl	141.80	47.10	46.90
3 O	48.00	15.94	—
SeCl ₄ .SO ₃	301.06	100.00	

Bei der Einwirkung von frisch destilliertem, geschmolzenem Schwefeltrioxyd auf Selentetrabromid erhält man eine klare gelbrote Flüssigkeit, ohne daß Brom entwickelt wird. Erwärmt man sie zur Entfernung des überschüssigen Schwefeltrioxyds im Vakuum auf ca. 75°, so wird sie ganz dickflüssig und erstarrt manchmal rasch, manchmal erst nach längerer Zeit zu nadelförmigen hellgelben Krystallen von der Zusammensetzung SeBr₄.2SO₃, die durch Wasser wie freies Selentetrabromid unter Bildung von Se₂Br₂, Selen und Brom zersetzt werden.

I. Angew. Substanz 1.5406 g. — Gef.: 1.2714 g BaSO₄, 0.2091 g Se.

„ „ 1.0270 g. — „ 1.4046 g AgBr.

II. (Neue Darstellung). Angew. Subst. 1.2496 g. — Gef.: 1.0186 g BaSO₄, 0.1767 g Se.

Angew. Substanz 0.7994 g. — Gef.: 1.0533 g AgBr.

SeBr₄.2SO₃.

			Gefunden:	
			I	II
2 S	64.12	11.47	11.33	11.19
Se	79.2	14.16	13.57	14.14
4 Br	319.84	57.20	58.20	56.07
6 O	96.00	17.17	—	—
SeBr ₄ .2SO ₃	559.16	100.00		

Erwärmt man die hellgelben Krystalle unter vermindertem Druck über 80°, so verlieren sie Brom und Schwefeldioxyd und sintern, ohne zu schmelzen, etwas zusammen. Erst wenn die Temperatur

auf ca. 170° gestiegen ist, schmelzen sie zu einer dunklen Flüssigkeit, während gleichzeitig in den oberen kälteren Teil des Rohres gelbe Krystalle sublimieren. Das Reaktionsprodukt zeigt nunmehr die Zusammensetzung $\text{SeOBr}_2 \cdot \text{SO}_3$.

Angew. Substanz 0.3938 g. — Gef.: 0.4579 g AgBr.

„ „ 0.5907 g. — „ 0.4037 g BaSO_4 .

„ „ 0.9844 g. — „ 0.2141 g Se.

$\text{SeOBr}_2 \cdot \text{SO}_3$.

Gefunden:

Se	79.2	23.63	21.75
S	32.06	9.57	9.38
2 Br	159.92	47.71	49.48
4 O	64.00	19.09	—
$\text{SeOBr}_2 \cdot \text{SO}_3$	335.18	100.00	

Verhalten von $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ gegen Ammoniak.

Läßt man auf festes $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ trockenes Ammoniakgas einwirken, so wird es in einer heftigen Reaktion unter starker Wärmeentwicklung weitgehend zersetzt; das Reaktionsprodukt ist nicht einheitlich. Verfährt man dagegen nach VERNEUIL¹ und leitet Ammoniak in eine Suspension von $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ in Schwefelkohlenstoff, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf freies Selenetetrachlorid unter denselben Bedingungen: Es tritt zunächst Rosafärbung auf, die allmählich in ein tiefes, schönes Rot übergeht. Bei weiterem Einleiten von Ammoniak scheiden sich braune Flocken ab, die bald hellorangefarben werden; sie werden abfiltriert, gewaschen und vorsichtig getrocknet. Bei stärkerem Erhitzen oder durch Stofs explodiert der Niederschlag mit lautem Knall und erweist sich somit als Selenstickstoff, SeN .

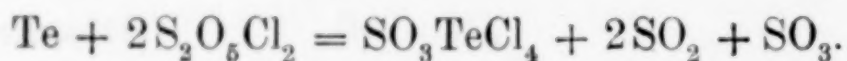
III. Das Verhalten des Pyrosulfurylchlorids gegen Tellur.

Wenn man feingepulvertes Tellur in Pyrosulfurylchlorid einträgt, das Sulfurylhydroxylchlorid enthält, so tritt eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung auf,² die allmählich wieder verschwindet, während das Tellur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd gelöst wird. Nimmt man aber ganz reines Pyrosulfurylchlorid, so ist beim Eintragen von Tellur bei gewöhnlicher Temperatur keine

¹ Bull. Soc. Chim. [2] 38 (1882), 548; Ber. 16 (1883), 219.

² Vgl. Z. anorg. Chem. 62 (1909), 28.

Reaktion zu bemerken, insbesondere keine Färbung, welche die Bildung einer dem Tellursulfoxyd, TeSO_3 , ähnlichen Verbindung anzeigen würde. Erwärmt man aber, so wird das Tellur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd langsam gelöst, während sich gleichzeitig aus der Lösung stark lichtbrechende, glänzende würfelförmige Krystalle der bisher unbekannten Verbindung SO_3TeCl_4 ausscheiden. Die Einwirkung des Pyrosulfurylchlorids auf Tellur verläuft also ebenso wie die auf Selen, nach der Gleichung:



Zur Darstellung der Verbindung SO_3TeCl_4 , die wir Tellur-tetrachloridschwefeltrioxyd nennen wollen, verfahren wir wie bei der Darstellung der analogen Selenverbindung: In einem kleinen Fraktionierkölbchen wurden einige Gramme feinst gepulverten und gebeutelten Tellurs mit überschüssigem Pyrosulfurylchlorid übergossen, dann wurde der Hals des Kölbchens oben zugeschmolzen und sein Ableitungsrohr in den Hals eines zweiten Fraktionierkölbchens gesteckt, das als Vorlage diente. Das Gemenge wurde zuerst unter Rückfluß solange erwärmt, bis alles Tellur verschwunden war, was längere Zeit in Anspruch nahm; dann wurde das überschüssige Pyrosulfurylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert,¹ der Kolbeninhalt noch längere Zeit im Vakuum auf ca. 150° erhitzt, bis er vollkommen trocken war, und schliesslich wurde der Kolben zugeschmolzen. Auf diese Weise dargestellt, sieht die Verbindung aus etwa wie grobkristallinisches Kochsalz. Läßt man sie dagegen aus einer heißen Lösung in Pyrosulfurylchlorid langsam auskristallisieren, so erhält man sie in Form dünner Nadeln oder Plättchen. Bis zu 1 cm lange, dicke Krystalle erhält man, wenn man Tellur in Pyrosulfurylchlorid, das Sulfurylhydroxylchlorid enthält, einträgt und dann wochenlang sich selbst überläßt.

Herr Dr. H. STEINMETZ hatte die Liebenswürdigkeit, verschiedene Proben der Verbindung kristallographisch zu untersuchen. Er teilte uns hierüber folgendes mit: „Erste Probe. Die Krystalle sind linealförmig-langgestreckte Blättchen; sie zeigen im gewöhnlichen Licht zwischen gekreuzten Nicols angenähert parallele Auslöschung; doch ist die Auslöschung unvollkommen; es treten statt der vollständigen Verdunkelung teils tiefblaue Farbtöne auf, teils

¹ Das abdestillierte Pyrosulfurylchlorid enthält etwas Tellur, bei der Darstellung der Selenverbindung Selen.

scheint sich ein dunkler Balken parallel der Längsrichtung über die Kryställchen zu schieben. Im einfarbigen Licht sieht man, daß die Kryställchen aus verschiedenen, sich häufig übereinanderlagernden Zwillingsindividuen bestehen, deren Auslöschungsschiefe gegen die Längskante der Nadeln etwa 15° beträgt. Durch die Übereinanderlagerung wird sie aber häufig verändert. Seltener sind Zwillingslamellen parallel der Längsrichtung. Hat man einen Tropfen der Mutterlösung mit den Krystallen auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckgläschen überdeckt, so beginnen nach wenigen Minuten die ursprünglich klaren Krystalle von verschiedenen Punkten aus in ein feinkörniges Aggregat einer neuen Modifikation sich umzuwandeln. Nach etwa fünf Minuten sind nur mehr trübe Pseudomorphosen eines dichten Aggregats nach den ursprünglichen Nadeln vorhanden.

Die zweite Probe enthielt Krystalle von sehr unregelmäßiger Gestaltung, teils nadelige, teils dicke kleine Krystalle von rhombenförmigem Querschnitt. Die Auslöschung ist auch hier sehr unvollkommen, niemals parallel; auch beobachtet man oft Zwillingsstrukturen und eine der beschriebenen ähnliche Umwandlungserscheinung. Doch erfolgt diese bei diesen dickeren Individuen nicht so rasch, wie bei den dünnen Leisten. Es scheint also die Verschiedenheit der beiden Fraktionen hauptsächlich nur im Habitus zu liegen.

Dritte Probe. Die großen Krystalle löschen ebenfalls schlecht aus. Es war nicht möglich sie auf dem Goniometer zu messen: die Flächen waren stark korrodiert. Nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit wurden sie rasch trübe; es liegt also möglicherweise die gleiche Modifikation vor wie in den beiden anderen Präparaten.“

Beim Erhitzen auf 180° schmilzt SO_3TeCl_4 ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer weißen Masse erstarrt. In Pyrosulfurylchlorid ist es bei Zimmertemperatur kaum löslich, etwas mehr dagegen in der siedenden Flüssigkeit. Mit wenig Wasser zerfließt es wie Tellurtetrachlorid zu einer gelben Flüssigkeit, aus der mehr Wasser einen dicken Niederschlag von Tellurdioxydhydrat abscheidet. Leitet man trockenes Ammoniak über das gekühlte SO_3TeCl_4 , so färbt es sich citronengelb, während sein Volumen bedeutend zunimmt; das Reaktionsprodukt ist aber nicht einheitlich. Die Gelbfärbung rührt zweifellos von Tellurnitrid her, das wir allerdings seiner leichten Zersetzlichkeit halber nicht isolieren konnten.

Zur Analyse wurden grössere Mengen der Verbindung in weinsäurehaltigem Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst und aliquote Anteile dieser Lösung zu den einzelnen Bestimmungen benutzt.

I. Angew. Substanz 0.4720 g. — Gefunden: 0.7719 g AgCl, 0.1694 g Te, 0.3201 g BaSO₄.

II. Angew. Substanz 2.2086 g. — Gefunden: 1.5258 g BaSO₄.

„ „ 0.8834 g. — „ 1.4459 g AgCl.

„ „ 1.3252 g. — „ 0.4834 g Te.

TeCl₄SO₃.

Gefunden:

	I	II
Te	35.89	36.48
S	9.31	9.49
4 Cl	40.43	40.47
3 O	—	—
TeCl ₄ SO ₃	349.46	100.00

Die Verbindung TeCl₄SO₃ ist aus denselben Gründen wie das Schwefelselenoxytetrachlorid als eine Additionsverbindung des Schwefeltrioxyds, in diesem Falle an Tellurtetrachlorid zu betrachten; sie läßt sich dementsprechend auch aus Tellurtetrachlorid und Schwefelsäureanhydrid darstellen.

Einwirkung von SO₃ auf TeCl₄ und TeBr₄.

Tellurtetrachlorid löst sich bei gelindem Erwärmen in geschmolzenem, hydratfreiem Schwefeltrioxyd mit gelblicher Farbe auf. Erwärmt man diese Lösung zur Entfernung des überschüssigen Schwefeltrioxyds im Vakuum auf ca. 80°, so erhält man eine dicke, zähe, hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Diese schmilzt bei 85°, hat die Zusammensetzung TeCl₄.2SO₃ und zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Angew. Substanz 0.7302 g. — Gefunden: 0.2258 g Te, 0.7732 g BaSO₄.

„ „ 0.4869 g. — „ 0.6512 g AgCl.

TeCl₄.2SO₃.

Gefunden:

	I	II
Te	30.92	
2 S	14.54	
4 Cl	33.07	
6 O	—	
TeCl ₄ .2SO ₃	429.52	100.00

Erwärmt man die Verbindung $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ im Vakuum über 85° , so schmilzt sie; bei 120° gibt sie Dämpfe von Schwefeltrioxyd ab. Hält man die Temperatur von 120° konstant, bis die Gasentwicklung aufhört, so erstarrt der Inhalt des Rohres zu einer weissen Krystallmasse, welche erst bei 180° schmilzt. Diesen Schmelzpunkt zeigt auch das aus Tellur und Pyrosulfurylchlorid erhaltene Tellurtetrachloridschwefeltrioxyd, und in der Tat zeigte unser Reaktionsprodukt auch dessen Zusammensetzung.

Angew. Substanz 0.3550 g. — Gefunden: 0.5680 g AgCl .
 „ „ 0.8876 g. — „ 0.3238 g Te .
 „ „ 0.5326 g. — „ 0.3926 g BaSO_4 .

$\text{TeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$.

Gefunden:

Te	127.6	36.51	36.48
S	32.06	9.17	10.12
4Cl	141.80	40.58	39.56
3O	48.00	13.74	—

$\text{TeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ 349.46 100.00

Läfst man geschmolzenes Schwefeltrioxyd auf Tellurtetrabromid einwirken, so beobachtet man sofort die Entwicklung brauner Bromdämpfe. Erwärmt man nun zur Entfernung des Broms und des überschüssigen Schwefeltrioxyds das Reaktionsprodukt einige Zeit im Vakuum auf 60° , so erhält man eine gelbbraune krystallinische Masse von der Zusammensetzung $\text{TeOBr}_2 \cdot 2\text{SO}_3$, welche sich an feuchter Luft intensiv gelb färbt und allmählich zerfließt.

I. Angew. Subst.:	Gefunden:	II. Angew. Subst.:	Gefunden:
0.5296 g	0.5602 g BaSO_4	0.3652 g	0.3649 g BaSO_4
0.5296 g	0.1470 g Te	0.3652 g	0.1003 g Te
0.2576 g	0.2003 g AgBr	0.3423 g	0.2769 g AgBr

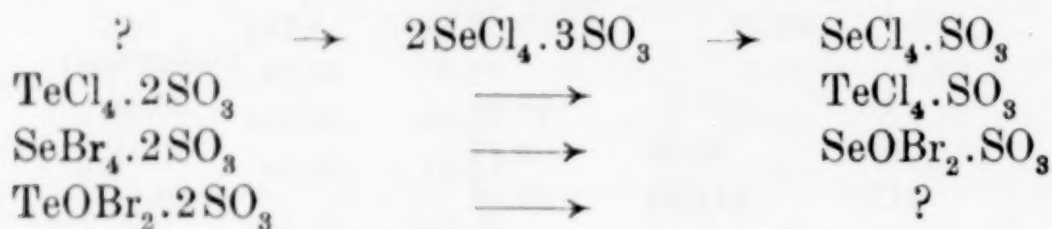
$\text{TeOBr}_2 \cdot 2\text{SO}_3$.

			I	II
Te	127.6	27.52	27.76	27.46
2S	64.12	13.83	14.53	13.72
2Br	159.92	34.49	33.17	34.42
7O	112.00	24.16	—	—

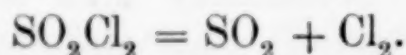
$\text{TeOBr}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ 463.64 100.00

Das Ergebnis der vorstehenden Versuche läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Pyrosulfurylchlorid wirkt beim Erwärmen auf Schwefel, Selen und Tellur chlorierend ein: $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. Die bei der Einwirkung auf Selen und Tellur entstehenden Tetrachloride, SeCl_4 und TeCl_4 , vereinigen sich mit

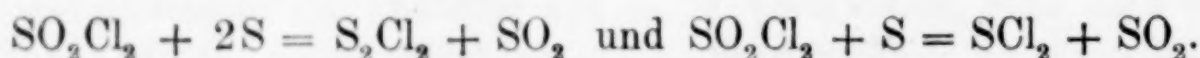
dem Schwefeltrioxyd, das zugleich bei der Reaktion gebildet wird, zu den sehr beständigen Additionsverbindungen $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$ und $\text{TeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$. Derartige Additionsverbindungen erhält man auch bei der direkten Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Tetrahalogenide des Selen und Tellurs, und zwar vereinigen sich diese Halogenide zunächst mit Doppelmolekülen von Schwefeltrioxyd; die entstandenen Verbindungen höherer Ordnung geben beim Erhitzen die Hälfte des Schwefeltrioxyds ab und gehen in die beständigeren Additionsverbindungen mit je einem Molekül SO_3 über; dabei kann das Schwefeltrioxyd auf die Bromide oxydierend wirken unter Bildung von Oxybromiden. Es wurden dargestellt die Verbindungen:



Wie das Pyrosulfurylchlorid wirkt auch das Sulfurylchlorid auf Schwefel, Selen und Tellur chlorierend ein:



Schwefel wird von Sulfurylchlorid nach O. RUFF¹ weder beim Kochen noch beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohr irgendwie verändert. Erst beim Erhitzen auf 200° bildete sich Schwefeldioxyd und Chloride des Schwefels. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft aber die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur nach den Gleichungen:



Beim Erhitzen von Selen mit Sulfurylchlorid erhielten V. LENHER und NORTH² Selentetrachlorid, nach:



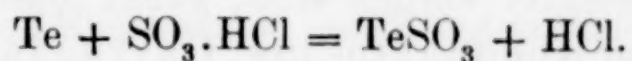
Wir haben beobachtet, daß Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur auf Selen so gut wie gar nicht einwirkt, daß sich dagegen beim Kochen sowohl Selenchlorür als auch Selentetrachlorid bildet. Auf gepulvertes Tellur wirkt Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls nicht ein. Erhitzt man es damit unter Rückfluß, so wird

¹ Ber. 34 II (1901), 1750.

² Journ. Am. Chem. Soc. 29 (1907), 34.

es langsam in weißes pulveriges Tellurtetrachlorid verwandelt. Da bei der Zersetzung des Sulfurylchlorids kein Schwefeltrioxyd frei wird, haben wir bei der Einwirkung desselben auf Selen und Tellur auch keine der oben beschriebenen Additionsverbindungen beobachtet, ebensowenig irgend eine andere neue Verbindung.

In Sulfurylhydroxylchlorid löst sich, wie schon erwähnt, Selen mit intensiv grüner, Tellur mit intensiv roter Farbe; die Lösungen sind sehr unbeständig und entfärben sich beim Stehen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Ihre Färbungen verdanken sie zweifellos den Verbindungen SeSO_3 und TeSO_3 , die sich bilden nach der Gleichung:



*München, Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität,
im März 1909.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1909.

Über Rhodanatostannate.

Von

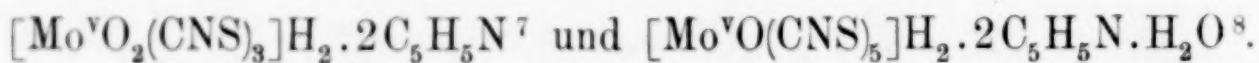
R. WEINLAND und E. BAMES.

Während Halogenosalze¹ und Oxyhalogenosalze,² die vier- und höherwertige Metalle im Anion enthalten, bei einer Reihe von Metallen beobachtet worden sind, kennt man nur wenige Fälle von entsprechenden Rhodanato- bzw. Oxyrhodanatosalzen,³ obgleich, wie bekannt, das Rhodan den Halogenen in vieler Hinsicht sehr ähnlich ist.

Oxyrhodanatotitanate erhielten ROSENHEIM und COHN⁴ aus einer Lösung von Titansäure in wässriger Rhodanwasserstoffsäure von 10% durch Zusatz von Alkali- bzw. Pyridin- und Chinolinrhodanid. Die Salze sind rot und enthalten vier Rhodanreste im Anion, wie z. B. das Kaliumsalz $[\text{TiO}(\text{CNS})_4]\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ebenfalls vier Rhodanreste enthalten die von I. KOPPEL und R. GOLDMANN⁵ dargestellten tiefblauen Oxyrhodanatosalze des vierwertigen Vanadins, z. B. das Kaliumsalz $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{CNS})_4]\text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Oxyrhodanatosalze sind ferner die von ROSENHEIM und KOSS⁶ durch Erhitzen von Molybdänsäure mit Rhodanwasserstoffsäure und Zusatz von Pyridin bzw. Chinolin erhaltenen braunroten Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns:



¹ Vgl. die Tabellen von P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 230 und FR. EPHRAIM, *Z. anorg. Chem.* **61** (1908), 261.

² Siehe A. WERNER, *Neuere Anschauungen usw.*, 2. Aufl., S. 131 ff.

³ Vgl. die Zusammenstellung dieser Salze von H. GROSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 443, und von TH. MARX, „Über ammoniakalische Chromrhodanverbindungen“, Dissertation, Zürich 1906.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 165.

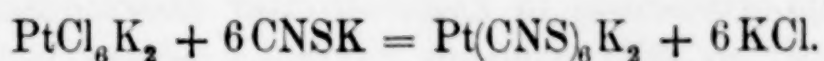
⁵ *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 289.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 148.

⁷ Dieses Salz erhielten SAND und BURGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1767, aus einer elektrolytisch reduzierten Molybdänsäure-Rhodanwasserstoffsäurelösung.

⁸ Dieses rhodanreichere Salz schied sich aus einer Lösung des rhodanärmeren in wässriger Rhodanwasserstoffsäure aus.

Ein Ersatz des gesamten Sauerstoffs der genannten Verbindungen durch Rhodan wurde nicht beobachtet. Die bis jetzt allein bekannten reinen Rhodanatosalze eines höherwertigen Metalles waren die roten Rhodanatoplatinate,¹ welche aus den Chloroplatinaten durch Umsetzung mit Alkalirhodaniden in wässriger Lösung entstehen:



In einer Arbeit über Komplexsalze des Zinns, in der unter anderem das Pyridinjodostannat² beschrieben wird, teilt H. ARON³ Versuche zur Darstellung eines Zinntetrarhodanids mit. Er löste einerseits Zinnsäure in Rhodanwasserstoffsäure von 10 %, andererseits liefs er Bleirhodanid auf Zinntetrachlorid in ätherischer Lösung einwirken. Bei dem letzteren Versuche erhielt er ein Öl, in dem sich Zinn zu Rhodan wie 1:4 verhielt, welches aber vom Äther nicht ganz befreit werden konnte. ARON hält die Existenz eines Zinntetrarhodanids für möglich, aber noch nicht für erwiesen; Doppelrhodanide des vierwertigen Zinns darzustellen, sieht er nach seinen Erfahrungen für aussichtslos an.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs namentlich noch keine Rhodanatosalze solcher höherwertigen Metalle existieren, deren Sauerstoffverbindungen negativen Charakter zeigen, d. h. Metallsäuren vorstellen, wie die Zinnsäure, Antimonsäure usw.

Wir fanden, dafs man auf folgende Weise verhältnismäfsig leicht zu Rhodanatostannaten gelangen kann, und dafs diese ganz beständige Verbindungen vorstellen.

Löst man ein Chlorostannat, z. B. $\text{SnCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in einer konzentrierten Lösung überschüssigen Natriumrhodanids (auf 1 Mol. des ersteren 12 Mol. des letzteren) und stellt die Lösung über Schwefelsäure, so erhält man nacheinander mehrere Ausscheidungen von Chlornatrium und endlich ein Gemenge von diesem und einem prismatischen, farblosen Salz, welches letztere, wie wir später fanden, als wir es rein darzustellen vermochten, Natriumrhodanatostannat war.

Hieraus geht hervor, dafs sich Natriumchlorostannat und Natriumrhodanid in wässriger Lösung zum Teil in Natriumrhodanatostannat und Natriumchlorid umsetzen:

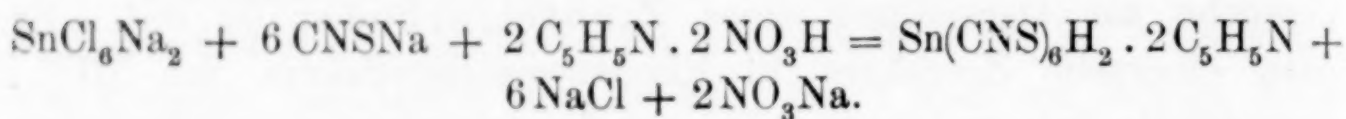


¹ BUCKTON, *Ann. Chem.* **92** (1854), 283.

² ROSENHEIM und ARON, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 170.

³ H. ARON, Über Doppelverbindungen des 4-wertigen Zinns, Dissertation, Berlin 1903.

Rhodanatostannate, die wesentlich schwerer löslich waren als die entsprechenden Chlorostannate, mußten sich hiernach auf diese Weise gewinnen lassen. Dies ist in der Tat der Fall beim Pyridin-, Chinolin- und Dimethylanilinsalz: Fügt man eine Lösung von Pyridin in mäßigem Überschuss von Salpetersäure zu einer solchen von Natriumchlorostannat in konzentrierter überschüssiger Natriumrhodanidlösung, so fällt sogleich das sehr schwer lösliche Pyridinrhodanatostannat in Form eines mikrokristallinen, farblosen Pulvers aus (s. auch unten):



Die Darstellung der leichter löslichen Rhodanatosalze aus den Chlorosalzen gelingt in einem Medium, in welchem das Rhodanostannat löslich ist, nicht aber das sich gleichzeitig bildende Chlorid. Wir fanden, daß absoluter Alkohol hierfür geeignet ist. Man zerreibt die scharf getrockneten Salze (Chlorostannat und Alkalirhodanid) möglichst fein mit absolutem Alkohol und schüttelt dieses Gemenge mehrere Tage. Nach dieser Zeit haben sich die Salze zum größten Teil umgesetzt. In der Lösung befindet sich das Rhodanatostannat und etwas Rhodanid, der Bodenkörper besteht aus Chlorid und nicht umgesetztem Chlorostannat. Man filtriert, vertreibt den Alkohol¹ und nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf. Die filtrierte Lösung liefert über Schwefelsäure das Rhodanatosalz. Auf diese Weise konnten wir das Natrium- und Kaliumsalz darstellen. Da die Chloride von Magnesium, Calcium und Strontium in Alkohol löslich sind, stellten wir die Rhodanatostannate dieser Metalle durch Umsetzung der Chlorostannate mit Barium- oder Natriumrhodanid, deren Chloride in Alkohol schwer löslich sind, dar:

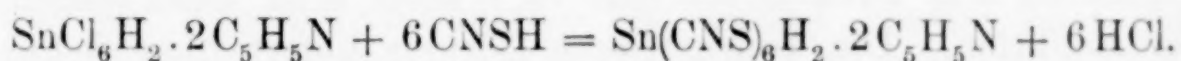


In Beziehung auf die oben genannten schwerlöslichen, durch Zusatz von Pyridin- usw. -nitrat zu einer konzentrierten Lösung von Natriumchlorostannat und Natriumrhodanid zu erhaltenden Rhodanatostannate ist noch folgendes zu bemerken. Der Rhodan-gehalt der gefällten Salze ist abhängig von der Menge Salpetersäure, in der man die Base löst. Er schwankt zwischen fünf und sieben

¹ Läßt man die alkoholische Lösung allmählich verdunsten, so scheidet sich nicht das Rhodanatostannat, sondern das betreffende Alkalirhodanid aus.

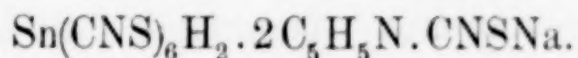
Rhodanresten auf 1 Atom Zinn, und zwar steigt er mit zunehmender Salpetersäure. Beim Pyridin erhält man von etwa 16 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Pyridin Hexarhodanatosalz, bei weniger Salpetersäure aber rhodanärmere Salze, bei $\frac{1}{6}$ Mol. Salpetersäure ein solches mit fünf Rhodanresten. Die weniger als sechs Rhodanreste enthaltenden Salze sehen wir als Hexarhodanatosalze an, die durch etwas Zinnsäure verunreinigt sind. Wir haben nämlich gefunden, daß das Pyridinsalz aus Aceton ausgezeichnet krystallisiert; krystallisiert man die Fällungen aus ihm um, so liefern alle dasselbe Hexarhodanatosannat. Beim Chinolinsalz schwanken die Rhodanreste je nach der Menge der Salpetersäure zwischen 5.2 und 6.7. Bei der Darstellung des Dimethylanilinsalzes auf diese Weise beobachtet man, daß dieses sich zunächst ölig abscheidet; schüttelt man mit Äther, so geht das Salz in den Äther und krystallisiert aus ihm sehr gut aus.

Einige Rhodanatosannate organischer Basen lassen sich auch nach folgender Methode, die auf demselben Prinzip wie die angegebene beruht, darstellen: Man löst das Chlorostannat in wässriger Rhodanwasserstoffsäure von etwa 10% in der Wärme; beim Erkalten scheiden sich die Rhodanatosannate sehr schön krystallisiert und rein aus:



Das Pyridin- und Chinolinsalz sind leicht auf diese Weise zu erhalten.

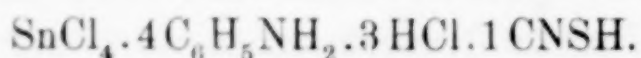
Löst man das Pyridinchlorostannat in einer viel Natriumrhodanid enthaltenden Rhodanwasserstoffsäure, so scheidet sich ein gleichzeitig Pyridin und Natrium enthaltendes Rhodanatosannat aus der Formel:



Dieses Salz ist auch dadurch ausgezeichnet, daß es sieben Rhodanreste enthält, während alle anderen von uns beobachteten Rhodanatosalze nur sechs aufweisen. Wir haben sein Auftreten zum ersten Male beobachtet, als wir eine Mutterlauge eines gefällten Pyridinsalzes (s. oben S. 252) stehen ließen.

Wiederum einem anderen Halogenosalztypus gehört aber ein Anilinsalz an, das wir aus einer Lösung von Anilinchlorostannat in Rhodanwasserstoffsäure erhielten: Es enthielt auf

1 Atom Zinn nur 1 Rhodanrest, aber 7 Chloratome und 4 Mol. Anilin:

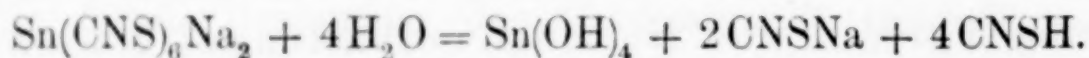


Im ganzen erhielten wir folgende Rodanatostannate:

Natriumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$,
 Kaliumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{K}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
 Magnesiumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$,
 Calciumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{Ca} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,
 Strontiumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{Sr} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,
 Pyridinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{H}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,
 Chinolinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{H}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$,
 Dimethylanilinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{H}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 Pyridinnatriumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \text{H}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1 \text{CNSNa}$,
 Anilinchlorrhodansalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 1 \text{CNSH}$.

Eigenschaften und Konstitution der Verbindungen.

Sämtliche obigen Rhodanatostannate sind farblos oder ganz schwach gelblich gefärbt. Sie zeigen gute Krystallisationskraft. Die Metallsalze enthalten Wasser, die Salze der organischen Basen sind wasserfrei. Die Metallsalze sind etwas hygroskopisch. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser sehr leicht löslich mit saurer Reaktion. Die konzentrierte Lösung liefert über Schwefelsäure die Salze wieder. Höchst konzentrierte Lösungen lassen sich auch einige Zeit erwärmen, weniger konzentrierte und verdünnte Lösungen zersetzen sich aber beim Kochen rasch und vollständig unter Abscheidung von Zinnsäure:



Die Rhodanatostannate sind durch Wasser viel leichter zersetzbar als die Chlorostannate. Ammoniak fällt aus ihrer wässrigen Lösung sogleich Zinnsäure.

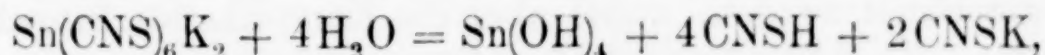
Die Rhodanatostannate des Pyridins, Chinolins und Dimethylanilins sind in Wasser sehr schwer löslich. Sie werden beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Die Schwerlöslichkeit des Pyridin- und Chinolinsalzes ist so groß, daß man das Zinn aus der Lösung eines Chlorostannates in überschüssigem Natriumrhodanid durch Pyridin- oder Chinolinnitrat vollständig ausfällen kann.

Alle von uns erhaltenen Rhodanatostannate sind in Alkohol löslich. Die organischen lassen sich daraus umkrystallisieren. Aus

den Lösungen des Kalium- und Natriumsalzes in Alkohol scheiden sich bei dessen Verdunsten nicht die Rhodanatostannate, sondern die Metallrhodanide aus, man kann diese Salze aus Alkohol nicht umkrystallisieren. Aceton verhält sich als Lösungsmittel wie Alkohol.

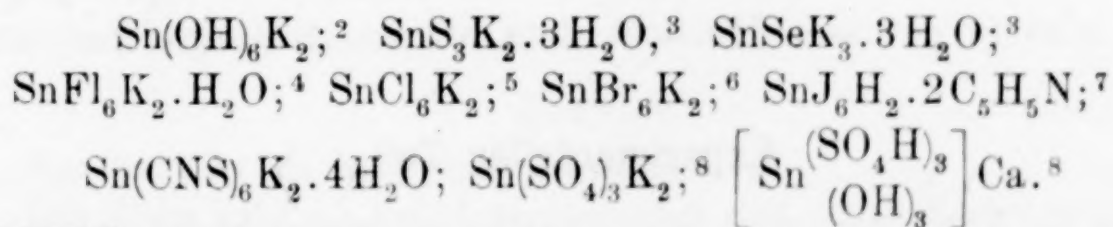
Aus der wässrigen Lösung der Rhodanatostannate fällt Silbernitrat sogleich das gesamte Rhodan als Rhodansilber. Bekanntlich werden aus den Chlorostannaten durch Silbernitrat auch sogleich die sechs Chloratome niedergeschlagen. Die wässrige Lösung der Rhodanatostannate gibt mit Eisenchlorid die tiefrote Färbung der Rhodanide.

Diesen Eigenschaften zufolge sind die Rhodanatostannate — wir besprechen zunächst diejenigen mit sechs Rhodanresten — den Chlorostannaten an die Seite zu stellen. Diese hinwiederum gehören zur grossen Gruppe der Halogenosalze vierwertiger Elemente, deren Typus das Kaliumchloroplatinat ist. Die Rhodanatostannate verhalten sich nun zu den Rhodanatoplatinaten wie die entsprechenden Chlorostannate zu den Chloroplatinaten. Silbernitrat fällt aus Chloro- und Rhodanatoplatinaten die betreffenden Silbersalze,¹ während es aus den Chloro- und Rhodanatostannaten Chlorsilber und Rhodansilber niederschlägt. Ausserdem wird die Lösung der Rhodanatostannate durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt, nicht dagegen diejenige der Rhodanatoplatinate. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Chloro- und Rhodanatostannate der Hydrolyse unterliegen:



was bei den Chloro- und Rhodanatoplatinaten nicht der Fall ist.

Das vierwertige Zinn ist wie wenig andere Metalle befähigt, sich mit Metalloiden und negativen Gruppen zu Anionen zu vereinigen, deren Mehrzahl die Koordinationszahl 6 zeigt:



¹ $\text{Pt}(\text{CNS})_6\text{Ag}_2$, ein orangeroter Nickelschlag, BUCKTON, l. c.

² BELLUCCI und PARAVANO, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 142.

³ DITTE, *Compt. rend.* **95** (1882), 641.

⁴ MARIGNAC, *Ann. Min.* [5] **15** (1859), 235.

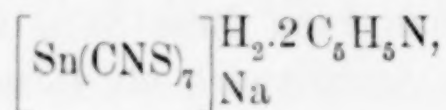
⁵ JACQUELIN, *Ann. chim. Phys.* [2] **66** (1837), 136.

⁶ TOPSOË, *Tidsskr. Chem. og Phys.* **8** (1869), 326.

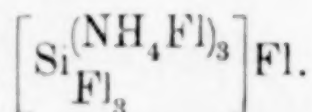
⁷ ROSENHEIM und ARON, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 170.

⁸ WEINLAND und KÜHL, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 244.

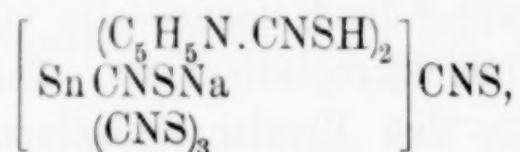
Das Natrium-Pyridinrhodanatostannat würde als Anlagerungsverbindung im Sinne von WERNER angesehen:



die Koordinationszahl 6 überschreiten. WERNER¹ sieht daher diese Salze als Einlagerungsverbindungen an und schreibt z. B. das von MARIGNAC² dargestellte, dem obigen Rhodanatostannat in Beziehung auf die Zusammensetzung analoge Ammoniumfluorsilicat $\text{SiFl}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$, folgendermaßen:



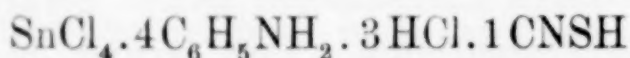
Dementsprechend würde das obige Salz zu formulieren sein:



es wäre das Rhodanid einer einsäurigen Base.

Ob das Salz die Dissoziationsverhältnisse, wie sie diese Formel verlangt, zeigt, konnten wir bis jetzt nicht entscheiden.

Auch das chlor- und rhodanhaltige Anilinsalz



müßte seiner Zusammensetzung nach zu den Einlagerungsverbindungen gerechnet werden, wobei aber die Komplikation hinzukommt, daß es Chlor und Rhodan enthält. Wir möchten bis auf weitere Untersuchungen von der Anführung der möglichen Formeln absehen. Wir fügen noch hinzu, daß ein Anilinchlorostannat von RICHARDSON und ADAMS³ dargestellt wurde, das auf 1 Mol. Zinn-tetrachlorid 4 Mol. Anilinhydrochlorid enthält: $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 4\text{HCl}$, also in gewisser Hinsicht dem obigen zu vergleichen ist.

Experimenteller Teil.

Die als Ausgangsmaterial benutzten Chlorostannate wurden auf bekannte Weise aus einer Lösung von Zinntetrachlorid in Salzsäure und dem betreffenden Metallechlorid dargestellt;⁴ von diesen war das Pyridinchlorostannat noch nicht bekannt (s. unten S. 260).

¹ Neuere Anschauungen, 2. Aufl., S. 184.

² *Ann. Min.* [5] 15 (1859), 221.

³ *Amer. Chem. Journ.* 22 (1899), 446.

⁴ Siehe die einzelnen in Gmelin-Kraut, 7. Aufl. IV, 1, S. 354 ff.

Die Chlorostannate müssen völlig trocken sein, die wasserhaltigen brauchen aber nicht vom Wasser befreit zu werden. Außerdem müssen sie vollständig salzsäurefrei sein. Man trocknet sie daher zerrieben in einem Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure. Andererseits müssen die zur Umsetzung verwendeten Rhodanide gleichfalls scharf getrocknet sein (über Schwefelsäure).

Das Chlorostannat wird mit der berechneten Menge des Rhodanids unter absolutem Alkohol möglichst fein zerrieben, Flüssigkeit und Bodenkörper mit absolutem Alkohol in eine Flasche gespült (im ganzen auf 10 g Chlorostannat etwa 100 ccm Alkohol) und 2—3 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es wird solange geschüttelt, bis eine filtrierte Probe nur noch eine schwache Chlorreaktion gibt (man versetzt mit Kupfersulfatlösung und schwefliger Säure im Überschuss, erwärmt etwas, filtriert vom Cuprorhodanid ab und fügt zum Filtrat Salpetersäure und Silbernitrat). Die alkoholische Lösung wird sodann auf der Nutsche von den ungelösten Salzen abgesaugt und der Alkohol durch Eindampfen auf dem Wasserbade (eventl. durch Destillation unter vermindertem Druck) vertrieben. Die möglichst konzentrierte wässrige Lösung des Salzurückstandes wird hierauf solange unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie nicht mehr oder nur noch ganz schwach nach Alkohol riecht. Enthielt die alkoholische Lösung noch Chlor, so traten zuweilen beim Eindampfen gelbe, schmierige Körper und ein merkaptanartiger Geruch auf. Diese Zersetzung tritt auch ein, wenn die wässrige Lösung ohne Einleiten von Kohlensäure erwärmt wird. Der Salzurückstand wird hierauf in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und über Schwefelsäure gestellt. Enthält die Lösung noch Alkohol, so kommt es vor, daß sich nicht die Rhodanatostannate, sondern die reinen Metallrhodanide ausscheiden. Da die Salze sehr leicht löslich sind, krystallisieren sie erst aus den sehr konzentrierten Lösungen. Die erhaltenen Salze werden eventl. aus wenig Wasser umkrystallisiert.

1. Natriumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

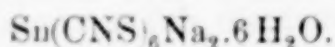
Man verwendet auf 10 g $\text{SnCl}_4\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 g CNSNa und verfährt wie oben angegeben. Das Salz bildet farblose, flachprismatische, gerade abgeschnittene, parallelaggregierte Säulen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert es kein Wasser.

Analyse.

Man trocknet die Salze über Schwefelsäure.

Das Zinn wird als Sulfid abgeschieden und durch Rösten in SnO_2 verwandelt. — Das Rhodan läßt sich in der zunächst alkalisch gemachten und dann mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Salze mit $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat titrieren. Bei einigen Salzen oxydierten wir den Schwefel des Rhodans zu Schwefelsäure und bestimmten diese. Hierzu werden etwa 0.3 g in 20 ccm reiner Natronlauge von 25 % gelöst und 1.5 ccm Brom in der Kälte hinzugefügt. Nach mehreren Stunden wird zuerst Weinsäure hinzugefügt (etwa 5 g) und dann mit Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Brom durch Erwärmen vertrieben, stark verdünnt usw.

0.5680 g Substanz: 0.1380 g SnO_2 und 0.1330 g Na_2SO_4 . — 0.2156 g Substanz: 0.4890 g BaSO_4 .



Ber.: Sn 19.14, CNS 56.08, Na 7.42.

Gef.: Sn 19.14, CNS 56.5, Na 7.60.

2. Kaliumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Man stellt das Salz aus 8 g SnCl_6K_2 und 12 g CNSK, wie oben angegeben, dar. Es bildet dicke, farblose, plattenförmige oder prismatische Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Analyse.

0.4726 g Substanz: 0.1166 g SnO_2 . — 0.2236 g Substanz: 0.0554 g SnO_2 und 0.1340 g K_2SO_4 . — 0.3400 g Substanz: 23.37 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

Ber.: Sn 19.26, CNS 56.42, K 12.67.

Gef.: Sn 19.44, CNS 56.85, K 12.73.

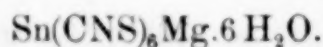
„ Sn 19.53.

3. Magnesiumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Aus 4.6 g $\text{SnCl}_6\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 9.2 g $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wie oben angegeben, dargestellt. Das Salz bildet farblose, vierseitige, annähernd quadratische, manchmal auch sechseitige Blättchen. Es ist hygroskopisch.

Analyse.

0.3765 g Substanz: 0.0960 g SnO_2 und 0.0720 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 0.4036 g Substanz: 0.1038 g SnO_2 und 0.0766 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 0.2222 g Substanz: 0.5240 g BaSO_4 . — 0.1450 g Substanz: 14.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 19.83, CNS 58.10, Mg 4.06.

Gef.: Sn 20.09, CNS 58.7, Mg 4.18.

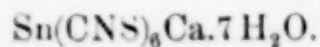
„ Sn 20.27, CNS 59.0, Mg 4.15.

4. Calciumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{Ca} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dargestellt aus 15 g $\text{SnCl}_6\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 29 g $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet farblose, rechtwinklig vierseitige, bis 1.5 cm große und bis 0.5 cm dicke Tafeln. Es ist leichtlöslich in Wasser und läßt sich daraus umkrystallisieren.

Analyse.

0.4606 g Substanz: 0.1092 g SnO_2 . — 0.3310 g Substanz: 0.0781 g SnO_2 . — 0.4832 g Substanz: 0.0414 g CaO . — 0.4360 g Substanz: 0.0362 g CaO . — 0.2910 g Substanz: 0.6422 g BaSO_4 . — 0.3360 g Substanz: 31.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 18.77, CNS 55.10, Ca 6.33.

Gef.: Sn 18.68, CNS 54.90, Ca 6.12.

„ Sn 18.59, CNS 54.82, Ca 5.93.

5. Strontiumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Aus 11.2 g $\text{SnCl}_6\text{Sr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und 9.7 g CNSNa dargestellt. Das Salz bildet feine, glänzende, farblose Nadeln.

Analyse.

0.3486 g Substanz: 0.0680 g SnO_2 . — 0.3418 g Substanz: 0.0668 g SnO_2 und 0.0800 g SrSO_4 .

$\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{Sr} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ber.: Sn 15.40, Sr 11.36.

Gef.: Sn 15.38, Sr 11.19.

„ Sn 15.40.

Rhodanatosalze organischer Basen stellten wir, wie oben S. 252 u. 253 mitgeteilt, auf zwei Wegen dar:

1. Man löst die Chlorostannate der organischen Basen in überschüssiger, etwa 10% iger wässriger Rhodanwasserstoffsäure¹ unter Erwärmen auf. Beim Erkalten scheidet sich das Rhodanatosalz aus (Pyridin- und Chinolinsalz). Als wir versuchten, auf diesem Wege aus dem Anilinchlorostannat,² $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, das Rhodanatosalz darzustellen, erhielten wir, wie schon angegeben, ein Chlor und Rhodan enthaltendes Anilinsalz (siehe unten S. 263). Dies ist der einzige Fall, bei dem wir beobachteten, daß ein Chlorostannat in Rhodanwasserstoffsäure sich nicht vollständig zu einem Rhodanatosannat umsetzt.

2. Man stellt eine konzentrierte Lösung von Natriumchlorostannat, $\text{SnCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.) und Natriumrhodanid (12 Mol.) in Wasser her. Wir lösten jeweils 5 g des ersteren und 10 g des letzteren in etwa 50 ccm Wasser. Zu dieser Lösung fügten wir die Lösungen der Basen in verschiedenen Mengen verdünnter Salpetersäure. Auf diese Weise erhielten wir das Pyridin-, Chinolin- und Dimethylanilinsalz.

Aus einer Mutterlauge, die wir bei der Darstellung des Pyridinsalzes auf diese Weise erhalten hatten, schieden sich nachträglich noch kleine, farblose Krystalle eines Rhodanatosalzes aus, dessen Analyse zeigte, daß es außer Pyridin noch Natrium enthielt (siehe

¹ Dargestellt aus Bariumrhodanid, $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, und der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure.

² GMELIN-KRAUT, 2. Aufl., IV, 1, S. 345.

unten S. 263). Dasselbe Salz erhielten wir aus einer Lösung von Pyridinchlorostannat in einer solchen von Natriumrhodanid in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure.

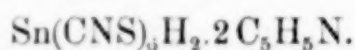
6. Pyridinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Das durch Lösen von Pyridinchlorostannat¹ in Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Salz bildet fedrig aggregierte, farblose Krystalle, auch wohl gestrickte Formen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser.

Analyse.

Das Zinn in den organischen Hexarhodanatostannaten wurde durch vorsichtiges Rösten der Salze im Porzellantiegel bestimmt.

0.2696 g Substanz: 0.0660 g SnO_2 und 30.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 —
0.4128 g Substanz: 0.0998 g SnO_2 .



Ber.: Sn 18.96, CNS 55.54.

Gef.: Sn 19.29, CNS 54.5.

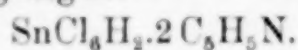
„ Sn 19.05.

Die durch Fällung gewonnenen Salze (das Verfahren siehe S. 259) zeigen je nach der Menge der zur Lösung des Pyridins benutzten, verdünnten Salpetersäure Rhodangehalte, die zwischen fünf und sechs Rhodanresten schwanken. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluss:

	Pyridin g	Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Pyridin	Gef. % Zinn	Gef. % Rhodan	Verhältnis Sn : CNS
1	1.0	$\frac{1}{6}$	20.4	49.3	1 : 4.95
2	0.5	3	19.0	52.3	1 : 5.5
3	0.5	6	20.0	52.5	1 : 5.4
4	0.5	16	18.9	53.3	1 : 5.8
5	0.5	16	17.9	53.5	1 : 6.1

¹ Das bis jetzt noch nicht beschriebene Pyridin-Chlorostannat fällt auf Zusatz einer Lösung von Pyridin in Salzsäure zu einer salzsauren Lösung von Zinntetrachlorid sogleich als weißer Niederschlag aus. Man trennt es von der Mutterlauge und krystallisiert es aus viel starker heißer Salzsäure um. Es bildet farblose, lange Prismen. In Wasser ist es schwer löslich.

0.5148 g Substanz: 0.1550 g SnO_2 . — 0.4358 g Substanz: 0.1330 g SnO_2 .
— 0.2384 g Substanz: 0.4170 g AgCl .



Ber.: Sn 24.20, Cl 43.26.

Gef.: Sn 24.18, Cl 43.25.

„ Sn 24.06.

Die der Tabelle zugrunde liegenden analytischen Zahlen sind folgende:

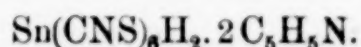
1. 0.1906 g Substanz: 0.0494 g SnO_2 . — 0.2074 g Substanz: 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
2. 0.1782 g Substanz: 0.0430 g SnO_2 . — 0.1954 g Substanz: 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
3. 0.3224 g Substanz: 0.0820 g SnO_2 . — 0.2468 g Substanz: 22.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
4. 0.1420 g Substanz: 0.0340 g SnO_2 . — 0.1500 g Substanz: 8.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
5. 0.1244 g Substanz: 0.0280 g SnO_2 . — 0.2236 g Substanz: 20.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man das Hexarhodanatosalz erhält, wenn das Pyridin in etwa 16 Mol. Salpetersäure gelöst wird.

Alle diese Salze liefern aus Aceton umkrystallisiert Hexarhodanatosalz in sehr schönen, farblosen, würfeligen Krystallen.

Analysen der aus Aceton umkrystallisierten, gefällten Salze.

0.0830 g Substanz: 0.0200 g SnO_2 . — 0.1556 g Substanz: 14.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4810 g Substanz: 0.1168 g SnO_2 . — 0.2700 g Substanz: 25.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.3334 g Substanz: 0.2770 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.¹ — 0.2514 g Substanz: 0.0606 g SnO_2 . — 0.1870 g Substanz: 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 18.96, CNS 55.54, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 25.17.

Gef.: Sn 18.99, CNS 55.66, — —

„ Sn 19.13, CNS 54.2, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 23.1.

„ Sn 18.99, CNS 54.0, — —

7. Chinolinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Das Chinolinchlorostannat² ist in 5—10%iger Rhodanwasserstoffsäure schwer löslich, man muß es daher in einer größeren Menge davon heiß lösen und die Lösung heiß filtrieren. Beim Er-

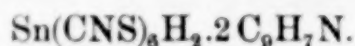
¹ Da eine Stickstoffbestimmung nach DUMAS wegen des Rhodangehaltes der Körper nur in indirekter Weise den dem Pyridin entsprechenden Stickstoffgehalt ergeben hätte, haben wir das Pyridin als Chloroplatinat bestimmt. Hierzu erhitzt man das Salz mit Natronlauge und destilliert das Pyridin in verdünnte Salzsäure, fügt Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure hinzu, verdampft zur Trockne und übergießt mit Alkohol; das Chloroplatinat ist darin schwer löslich. Man sammelt es auf einem Goochtiiegel und trocknet es bei 100°.

² BORSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 437. — GMELIN-KRAUT, 7. Aufl. IV, 1, S. 345.

kalten scheidet sich das Salz als kleinkrystallinisches, weißes Pulver ab.

Analyse.

0.0950 g Substanz: 0.0194 g SnO_2 . — 0.1050 g Substanz: 8.72 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 16.40, CNS 48.04.

Gef.: Sn 16.1, CNS 48.25.

Durch Zusatz einer Lösung von Chinolin in verdünnter Salpetersäure zu einer solchen von Natriumchlorostannat in Natriumrhodanidlösung (S. 259) erhielten wir wie beim Pyridin Salze mit wechselndem Rhodangehalt; dieser lag zwischen 5.2 und 6.7 Rhodanresten. Die folgende Tabelle enthält die darüber gemachten Beobachtungen:

	Chinolin g	Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chinolin	Gef. % Zinn	Gef. % Rhodan	Verhältnis Sn : CNS
1	1.0	1	17.9	45.5	1 : 5.2
2	1.0	10	16.5	45.4	1 : 5.6
3	1.0	20	15.4	47.3	1 : 6.3
4	1.0	60	14.45	47.7	1 : 6.7

Die analytischen Zahlen der Tabelle sind folgende:

1. 0.0970 g Substanz: 0.0220 g SnO_2 . — 0.5300 g Substanz: 41.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

2. 0.1098 g Substanz: 0.0230 g SnO_2 . — 0.2116 g Substanz: 16.52 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

3. 0.1200 g Substanz: 0.0220 g SnO_2 . — 0.1770 g Substanz: 14.53 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

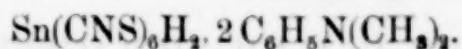
4. 0.0930 g Substanz: 0.0144 g SnO_2 . — 0.2416 g Substanz: 19.66 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

8. Dimethylanilinsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6 \cdot \text{H}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Das Dimethylanilinsalz schied sich bei Zusatz einer Lösung von Dimethylanilin in verdünnter Salpetersäure zu der wiederholt genannten Lösung (S. 259) in Form von öligen Tröpfchen aus, die rasch erstarrten. Schüttelt man diese Flüssigkeit mit Äther, so nimmt dieser das Rhodanatostannat auf und hinterläßt es beim Verdunsten in sehr schönen, ganz schwach gelben, vierseitigen, anscheinend rechwinkeligen Blättchen. Diese Blättchen zerfließen in Äther, ohne sich darin zu lösen.

Analyse.

0.2174 g Substanz: 0.0454 g SnO_2 . — 0.1448 g Substanz: 12.45 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 16.72, CNS 48.99.

Gef.: Sn 16.45, CNS 49.95.

9. Pyridinnatriumsalz, $\text{Sn}(\text{CNS})_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 1\text{CNSNa}$.

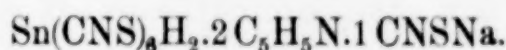
Das Pyridinnatriumsalz erhielten wir erstmals aus der Mutterlauge eines durch Fällung (S. 260) dargestellten Pyridinsalzes. Es bildete ein krystallinisches, farbloses Pulver, welches unter dem Mikroskope aus würfeligen Kryställchen bestand. Da die Bedingungen, unter denen das Salz sich gebildet hatte, nicht leicht wieder herzustellen waren, versuchten wir, das Salz in der Weise darzustellen, daß wir Pyridinchlorostannat in einer Lösung von Natriumrhodanid in Rhodanwasserstoffsäure von 10% heifs lösten und heifs filtrierten. Beim Erkalten schied sich ein mikrokrySTALLINISCHES Salz aus, dessen Analyse erwies, daß es mit dem obigen identisch war.

Analysen.

I. Salz, aus der Mutterlauge eines durch Fällung dargestellten Pyridinsalzes erhalten. — II. Salz, durch Lösen von Pyridinchlorostannat in CNSH und CNSNa dargestellt.

I. 0.4236 g Substanz: 0.0890 g SnO_2 und 0.0510 g Na_2SO_4 . — 0.3440 g Substanz: 0.0708 g SnO_2 . — 0.2570 g Substanz: 25.06 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.2222 g Substanz: 0.1676 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — 0.2944 g Substanz: 0.2216 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

II. 0.2820 g Substanz: 0.0615 g SnO_2 . — 0.1470 g Substanz: 0.0324 g SnO_2 und 0.0170 g Na_2SO_4 . — 0.1126 g Substanz: 10.83 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .



Ber.: Sn 16.84, CNS 57.55, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 22.36, Na 3.26.

Gef. I: Sn 16.56, CNS 56.65, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 21.0, Na 3.9.

Sn 16.2, — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 21.0, —

II: Sn 17.18, CNS 57.18, — Na 3.75.

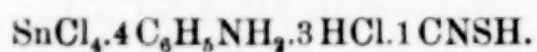
Sn 17.4, — — —

10. Anilinchlorrhodansalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 3\text{HCl} \cdot 1\text{CNSH}$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung des Anilinchlorostannates (S. 259) in 10% iger Rhodanwasserstoffsäure aus. Es bildet sehr schöne, farblose, ungleich vierseitige, spitzige Doppelpyramiden. In Wasser ist es leicht löslich.

Analyse.

0.3130 g Substanz: 0.0594 g SnO_2 . — 0.1946 g Substanz: 0.0624 g BaSO_4 .
— 0.2914 g Substanz: 0.3690 g AgCl .



Ber.: Sn 15.00, Cl 31.29, CNS 7.34.

Gef.: Sn 14.95, Cl 31.31, CNS 8.0.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 5. April 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1909.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen.**

LXXII.

**Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über
die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande.**

Von

G. MASING.

Mit 31 Figuren im Text und 2 Tafeln.

W. SPRING hat in seinen bekannten Arbeiten¹ gezeigt, daß man beim Zusammenpressen der Feilspäne oder des Pulvers zweier fester Körper in vielen Fällen anscheinend homogene Massen erhält. Über Legierungen teilt SPRING folgendes mit:²

„Ein grobes Pulver aus Feilspänen von Wismut, Cadmium und Zinn im Verhältnis der Woodschen Legierung wurde einem Druck von 7500 Atm. unterworfen.“

„Der durch den Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver demselben Drucke wieder unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise einen Metallblock, dessen physikalische Eigenschaften denen der Woodschen Legierung vollkommen entsprachen, z. B. was Dichtigkeit, Farbe, Härte, Sprödigkeit und Bruch anbelangt. In auf 70° erwärmtes Wasser geworfen, schmolz das Metall sofort. Die Woodsche Legierung schmilzt bekanntlich bei 65°.“

„Nachher unterwarf ich dem Druck ein Gemisch von Blei, Wismut und Zinn in den Verhältnissen der Roseschen Legierung, welche bei 95° schmilzt. Nach zwei Pressungen erhielt ich Blöcke, die, in siedendes Wasser geworfen, schmolzen.“³

¹ Bull. Acad. Belg. von 1878 an; besonders die große Arbeit, Band 49 (1880), 323.

² Ber. 15 (1882), 1.

³ Doch wies schon HALLOCK, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 378, nach, daß ein der Roseschen oder Woodschen Legierung entsprechendes Gemenge,

Z. anorg. Chem. Bd. 62.

„Zum Schluß wurde ein Gemisch von Zink- und Kupferfeilspänen dem Druck unterworfen. Nach der ersten Pressung bekam ich nur eine Art Konglomerat der beiden Metalle; feilt man aber das Konglomerat, preßt wieder und wiederholt diese Operation fünf- bis sechsmal, so bekommt man einen Block, welcher dem gewöhnlichen Messing ganz ähnlich ist, nur ist die Farbe etwas dunkler. Da das spezifische Gewicht des Messings ungefähr dem der beiden Metalle gleich ist, so läßt es sich leicht erklären, warum das Messing so schwierig durch Druck zu erhalten ist; auch ist jenes ein Beweis für die Richtigkeit meines oben ausgesprochenen Satzes (die Materie nimmt den Zustand an, welcher dem Volumen, welches die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht).“

Dieses sind die Angaben von SPRING über die Bildung von Legierungen unter hohem Druck. Sie sind zu einer Zeit gemacht worden, als die Struktur der Legierungen noch wenig erforscht war. Die ROSESche Legierung stellt ein Konglomerat der Krystalle ihrer reinen Komponenten dar. Nur in diesem Falle, wo die Metalle aus der Schmelze als praktisch reine Komponenten krystallisieren, könnte man die Identität (bis auf gewisse sekundäre, strukturelle Unterschiede) der aus dem Schmelzfluß und der durch Zusammenpressen hergestellten Krystallkonglomerate erwarten. — Wenn aber Verbindungen oder Mischkrystalle beim Zusammenschmelzen der Komponenten entstehen, so ist dieses außerordentlich unwahrscheinlich. Wir wissen, daß im allgemeinen auch ein hoher Druck auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit von nicht erheblichem Einfluß ist, auch ist nicht zu erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeit durch den Druck sehr erheblich beeinflusst wird. Daher ist es unwahrscheinlich, daß beim Zusammenpressen einer Mischung zweier gepulverter Metalle merkliche Mengen von Verbindungen oder Mischkrystallen im Laufe einiger Stunden entstehen werden. Man hat also allen Grund zu erwarten, daß in den Fällen, wo beim Zusammenschmelzen Verbindungen oder Mischkrystalle sich bilden, die aus der Schmelze gewonnenen Legierungen sich wesentlich von denen durch Zusammenpressen entstandenen unterscheiden werden.

Von diesem Standpunkte aus forderte mich Herr Prof. G. TAMMANN auf, die Frage, ob die durch Zusammenpressen von gepulverten Metallen erhaltenen Konglomerate mit denen bei der Krystalli-

auch ohne vorher zusammengepreßt zu sein, nach längerem (bis 20 Stunden) Erhitzen auf 100—200° vollkommen schmilzt.

sation ihrer Schmelzen gewonnenen identisch sind, zu untersuchen, wobei die Vorgänge bei der Erhitzung der durch Zusammenpressen erhaltenen Konglomerate genauer verfolgt werden sollten. Den oben angeführten Überlegungen entsprechend, gliedert sich die Arbeit in die Untersuchung von folgenden vier Fällen:

1. Die Metalle krystallisieren aus allen ihren binären Schmelzen als reine Komponenten.
2. Die Metalle bilden bei der Krystallisation Verbindungen, aber keine Mischkrystalle.
3. Die Metalle bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen.
4. Die Metalle bilden Mischkrystalle mit Mischungslücken.

Versuchsanordnung.

Um diese Vermutungen zu prüfen, wurde eine Reihe von Metallpaaren untersucht. Die Metallpaare wurden möglichst so gewählt, daß in jedem Paar mindestens ein Metall plastisch war. Die Metalle wurden fein zerkleinert, in bestimmten Verhältnissen innig gemischt und zusammengepresst. Als Pressform diente bei geringeren Drucken ein kleines Stahlgefäß (innerer Durchmesser 1 cm) von der Form einer Pastillpresse, und das Zusammenpressen erfolgte mittels eines gewöhnlichen Schraubstockes, wobei ein Druck von schätzungsweise 1000 Atm. erreicht werden konnte. Um die

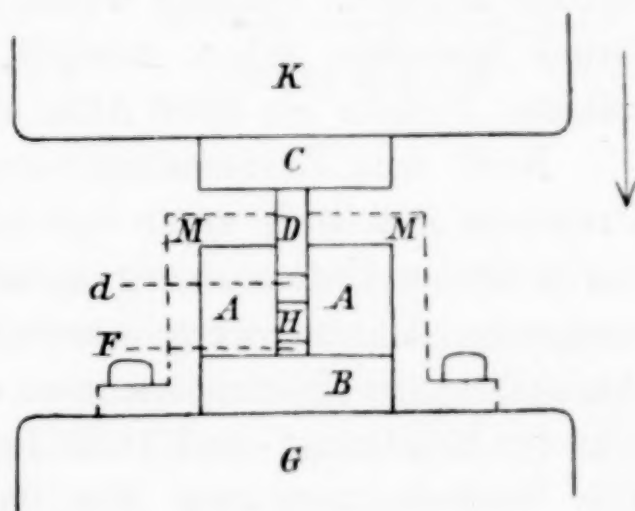


Fig. 1.

Metalle einem höheren Drucke zu unterwerfen, wurden Pressformen und Pressstempel aus bestem Stahl benutzt. Zur Herstellung der erforderlichen hohen Drucke diente eine große Ölpresse. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 im Querschnitt dargestellt.

Die Pressform A war ein vierseitiges gerades Prisma, dessen Höhe 4 cm betrug und dessen Grundflächen Quadrate mit 7 cm Seitenlänge waren. Senkrecht zu diesen Flächen war in das Stück zentral ein zylindrisches Loch von 1.4 cm Durchmesser zur Einführung des zusammenzupressenden Metallgemisches gebohrt. Die Pressform A ruhte auf einer Stahlplatte B, und letztere auf einem feststehenden schweren Eisenbolzen G. A, B und G wurden durch

die Eisenspannen *MM* zusammengehalten. In die zylindrische Öffnung der Pressform *A* wurde zunächst als Unterlage ein kleiner Stahlstempel *F* eingeführt; über ihn wurde das zusammenzupressende Metallgemisch *H* gelagert und darauf ein Stahlstempel *D* von 3 cm Höhe eingeführt. Wenn das Volumen des Metallgemisches *H* gering war, wurde noch ein Stempel *d* von 1 cm Höhe zwischengeschaltet. Die Stempel *D*, *d* und *F* paßten in die zylindrische Öffnung der Pressform *A* genau hinein. Durch die Stahlplatte *C* wurde der Druck auf eine grössere Fläche des Eisenkolbens *K* der Ölpresse übertragen. Durch diesen Kolben wurde in der Richtung des Pfeiles der gewünschte Druck ausgeübt. Zur Messung des Druckes diente ein an der Presse befindliches Manometer, welches den hydrostatischen Druck des Öles angab.

Die Platten *C* und *B* mußten zueinander genau parallel gerichtet sein, weil sonst der Stempel *D* durch schief gerichteten Druck zerstört wurde. Dieses bot große Schwierigkeiten, besonders, weil die Eisenteile *G* und *K* bei dem hohen Druck ungleichförmig deformiert werden konnten. Deshalb wurde der Stempel *D* bei 5000—6000 Atm. Druck meistens schon zerstört, und ich mußte auf Anwendung höherer Drucke als 5000 Atm. verzichten.

Nach dem Zusammenpressen wurde das Pressstück *H* aus der Pressform *A* mittels einer Spindelpresse herausgedrückt und konnte der weiteren Untersuchung unterworfen werden. Zum Zwecke der termischen Untersuchung wurde in das Pressstück in der Mitte zur Aufnahme des Thermoelementes ein Loch gebohrt, und es wurden im Gasofen Erhitzungs- und Abkühlungskurven des Stückes aufgenommen. Die Versuchsanordnung war dabei die übliche, von GRUBE¹ beschriebene.

I. Die Metalle krystallisieren aus allen ihren Schmelzen als reine Komponenten.

Zink-Cadmium.

Aus allen Schmelzen der beiden Metalle krystallisieren Zink und Cadmium als reine Metalle.² Das Eutektikum enthält 82.5% Cd; in diesem Verhältnis wurden die mit einer Feile geraspelten Metalle gemischt und bei 1000—4000 Atm. zusammengepresst. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß der erhaltene Block nur aus

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 118.

² G. HINDRICH, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 415.

unregelmäßig geformten Stücken von Zink und Cadmium bestand. Nach vielfachem Zerkleinern und wiederholtem Zusammenpressen wurde der Block wieder angeschliffen und mikroskopiert. Die Stücke des Zinks und Cadmiums waren, wie zu erwarten, bedeutend kleiner geworden, doch unterschied sich das durch Zusammenpressen gewonnene Stück von dem durch Zusammenschmelzen gewonnenen recht wesentlich. Auf Fig. 1 Tafel III sieht man die Struktur des in dieser Weise erhaltenen Prefsstückes. Die unregelmäßig geformten, dunkel geätzten Stücke des Zinks sind von hellerem, weniger angegriffenem Cadmium umgeben. Auf Fig. 2 Tafel III sieht man das feine lamellare Eutektikum der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierung von derselben Zusammensetzung; die dunkel gefärbten Partikeln bestehen hier wieder aus Zink, während die helleren Teile aus Cadmium bestehen.

In der Textfigur 2 sind die Erhitzungskurve E_1 des Prefsstückes und die nach dem Schmelzen sofort aufgenommene Abkühlungskurve A wiedergegeben.

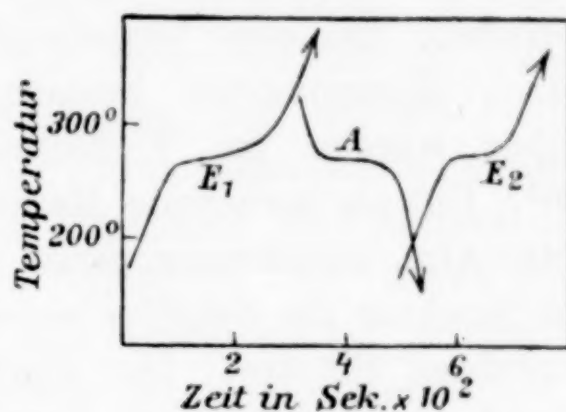


Fig. 2.

Das Prefsstück schmilzt im Temperaturintervall 268 bis etwa 293°. Bei der Abkühlung der Schmelze erhält man einen gut ausgeprägten Haltepunkt bei 268° (die eutektische Temperatur beträgt nach HINDRICH¹ 270°). Erhitzt man die Masse nochmals, so erhält man die Erhitzungskurve E_2 (Fig. 2), auf der bei 269° ein deutlicher Haltepunkt zu sehen ist, während auf der Kurve E_1 bei dieser Temperatur nur eine Verzögerung eintrat. Der Grund dieses Unterschiedes ist wohl in der verschiedenen Gröfse der Körner beider Konglomerate zu suchen. BENEDICHS und ARPI² haben Zinn und Blei in Pulver von verschiedenen Korngrößen untereinander gemengt und gefunden, dafs mit steigender Korngröfse die maximale Verzögerung auf der Erhitzungskurve zu höheren Temperaturen ansteigt.

Da die Berührungsfläche der Zink- und Cadmiumkrystalle in der durch Zusammenschmelzen gewonnenen Legierung viel gröfser ist, als in dem durch Zusammenpressen der beiden geraspelten

¹ l. c.

² „Metallurgie“ 1907, S. 1.

Metalle erhaltenen Konglomerate, so ist die Geschwindigkeit, mit der die eutektische Schmelze sich in dem ersten Falle bildet, erheblich grösser, als im zweiten Falle, und deshalb wird auch die Temperatur bei der Erhitzung der zusammengeschmolzenen Legierung sich konstanter in der Nähe der eutektischen Temperatur halten, als bei der Erhitzung des Pressstückes.

Kupfer-Silber.

Da nach W. v. LEPKOWSKI¹ bei den gewöhnlichen Bedingungen der Abkühlung die Kupfer-Silberschmelzen zu einem Konglomerat, bestehend aus zwei gesättigten Mischkrystallen mit 1% Ag und mit 1% Cu erstarren, so mögen die Resultate, welche dieses Metallpaar betreffen, bei den Legierungen, welche aus den Krystallen der reinen Komponenten bestehen, angeführt werden. Kupfer und Silber wurden im Verhältnisse der eutektischen Konzentration (28% Cu) als geraspelte Metalle gemengt und bei einem Druck von 4000 Atm. zusammengepresst. Auf der Fig. 3 Tafel III sieht man die Struktur des Schliffes eines dreimal geraspelten und zusammengepressten Stückes. Die dunklen Flecke entsprechen den Kupferkörnern und die helle Grundmasse dem Silber. Zum Vergleich der Struktur der durch Zusammenpressen erhaltenen Legierung mit der durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Silber im Verhältnisse der eutektischen Konzentration hergestellten Legierung ist die Struktur der letzteren in Fig. 4 Tafel III wiedergegeben. Die dunklen Kupferkrystallite sind in dieser Legierung lamellar angeordnet. Man sieht, daß das durch Zusammenpressen und wiederholtes Raspeln erhaltene Konglomerat bedeutend grobkörniger ist, als das durch Zusammenschmelzen erhaltene.

Die Erhitzungskurve eines Pressstückes mit 28% Cu ist in Fig. 3 E_1 dargestellt; bei 770—800° findet sich ein Schmelzintervall,

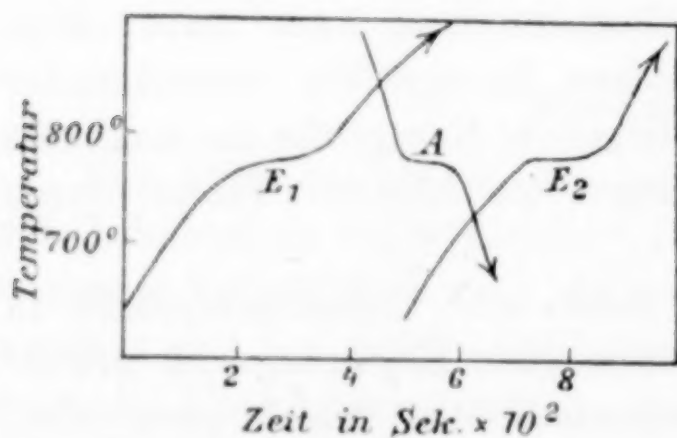


Fig. 3.

welches über 30° reicht. In diesem Temperaturintervall verflüssigt sich das ganze Pressstück, also weit unterhalb der Schmelzpunkte des Kupfers (1084°) und des Silbers (961.5°). Die darauf aufgenommene Abkühlungskurve A (Fig. 3) enthält nur einen Haltepunkt bei

¹ Z. anorg. Chem. 59 (1908), 285.

775°, welcher mit der eutektischen Temperatur, die von FRIEDRICH und LEROUX¹ zu 778° gefunden ist, übereinstimmt. Auf der nun folgenden Erhitzungskurve E_2 (Fig. 3) ist, entsprechend der feineren Verteilung der Kupfer- und Silberkrystalle der Haltepunkt besser ausgebildet, und das Intervall erstreckt sich nur von 775 bis 795°; das Intervall hat also von 30 auf 20° abgenommen.

Wie zu erwarten, besteht zwischen den durch Pressen erhaltenen Krystallkonglomeraten und den durch Zusammenschmelzen erhaltenen in dem Falle, daß die beiden Metalle miteinander sich weder vereinigen, noch in erheblichem Maße Mischkrystalle bilden, kein prinzipieller Unterschied. Beide Arten von Konglomeraten bestehen aus den beiden Komponenten; aber aus ihrer Struktur ist sofort zu ersehen, welches durch Zusammenpressen und welches durch Zusammenschmelzen entstanden ist. Die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Konglomerate enthalten ein lamellares Eutektikum, das auf Krystallisation aus der Schmelze hinweist, die durch Zusammenpressen erhaltenen bestehen aus unregelmäßig geformten und unregelmäßig verteilten Bruchstücken der Komponenten.

2. Die Metalle bilden untereinander Verbindungen, aber keine Mischkrystalle.

Zur Entscheidung der Frage, wie sich die durch Zusammenpressen erhaltenen Konglomerate von zwei Metallen, welche Verbindungen, aber keine Mischkrystalle untereinander bilden, verhalten, schienen mir die Paare, welche Magnesium und ein anderes Metall enthalten, sehr geeignet, besonders, da hier die Verbindungswärme recht erheblich ist. Zur Herstellung der Prefsstücke wurden das Magnesium und das andere Metall geraspelt. Nach Mischung der Feilspäne wurde das Gemenge dem Drucke von 3000—5000 Atm. unterworfen, obwohl in der Regel der Druck von 1000 Atm. zur Herstellung kohärenter Stücke schon ausreichte. In das erhaltene Prefsstück wurde dann ein Loch zur Einführung des Thermoelementes gebohrt.

Leider ließen sich die Prefsstücke so schlecht schleifen, daß es nicht möglich war, dieselben mikroskopisch zu untersuchen.

¹ „Metallurgie“ 1907, S. 293.

Blei-Magnesium.

Nach GRUBE¹ bildet Magnesium mit Blei eine Verbindung PbMg_2 (81% Pb), die bei 551° schmilzt (Punkt C, Fig. 4). Diese Verbindung bildet weder mit Magnesium, noch mit Blei Mischkrystalle. Der eutektische Punkt D (97% Pb) liegt bei 246°, der eutektische Punkt B (67% Pb) bei 459°.

Die geraspelten Metalle wurden in dem der Verbindung PbMg_2 entsprechenden Verhältnis gemischt und zusammengepresst; von den so erhaltenen Stücken wurden dann Erhitzungskurven aufgenommen.

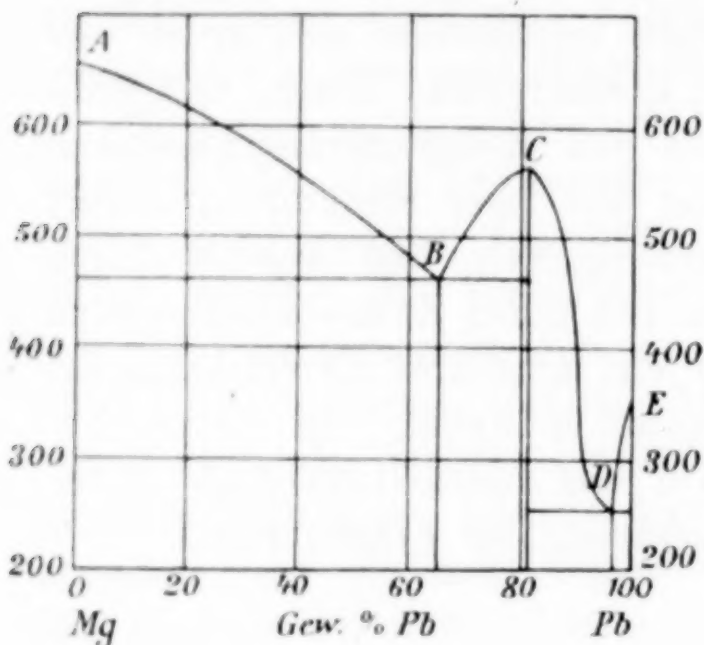


Fig. 4.

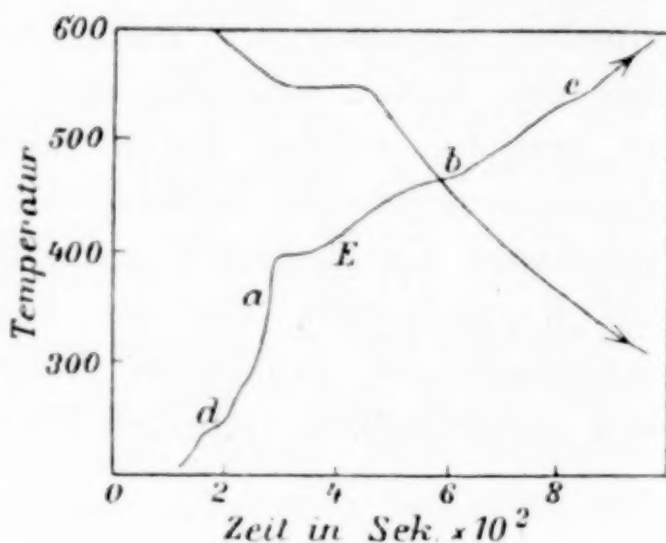


Fig. 5.

Wie man aus der Erhitzungskurve E (Fig. 5) sieht, tritt bei 247° eine deutliche Verzögerung (d) ein. Die Temperatur dieser Verzögerung entspricht dem eutektischen Punkte D des Zustandsdiagrammes. Man muß also annehmen, daß zwischen den Magnesium- und Bleikörnern sich eine gewisse Menge der Verbindung PbMg_2 schon im festen Zustande gebildet hat, und daß bei der eutektischen Temperatur des Punktes D der Schmelzprozeß an der Berührungsfläche des Bleies mit der Verbindung stattfindet. Denn, wenn ein Schmelzvorgang an der Berührungsfläche der Blei- und Magnesiumkörner unter Bildung des nicht stabilen nonvarianten Systems Blei-Magnesiumschmelze stattfinden würde, so müßte das bei einer anderen, tieferen Temperatur eintreten und eine entsprechende Verzögerung auf der Erhitzungskurve verursachen. — Ein solcher nicht stabiler eutektischer Punkt wurde aber weder hier, noch bei den anderen untersuchten Metallpaaren beobachtet.

¹ Z. anorg. Chem. 44 (1905), 117.

Nachdem bei 247° die Verbindung in Berührung mit Blei abgeschmolzen ist, kommt die bleireiche Schmelze in Berührung mit dem festen Magnesium, und es tritt die Bildung der Verbindung unter erheblicher Wärmetönung ein, wodurch die Temperatur dann schnell um fast 150° ansteigt (*a*, Kurve *E* Fig. 5) und zwar mit immer zunehmender Geschwindigkeit, weil ja die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur schnell ansteigt. Diesem schnellen Anstieg folgt ein sehr langsamer, weil die Temperatur des Bades zurückgeblieben ist. Wenn die Temperatur des Eutektikums *B* erreicht ist, so tritt an der Berührungsfläche der Verbindung und des von ihr umhüllten Magnesiums der Schmelzprozeß ein. Auf der Erhitzungskurve findet sich hier die Verzögerung *b*. Zum Schluß findet sich eine schwach ausgeprägte Verzögerung *c* bei der Schmelztemperatur der Verbindung, während beim Schmelzpunkt des Magnesiums keine weitere Verzögerung eintritt. Bei Wiederholung der Versuche mit anderen Preßstücken habe ich immer im wesentlichen dieselben Resultate erhalten; oberhalb der Temperatur des Eutektikums *D* begann der beschleunigte, durch Bildung größerer Mengen der Verbindung PbMg_2 verursachte Temperaturanstieg. Darauf verflüssigte sich ein Teil der gebildeten Verbindung bei der Temperatur des eutektischen Punktes *B*, und der Rest derselben nahe bei ihrem Schmelzpunkte.

Zinn-Magnesium.

Ähnlich wie mit Blei bildet das Magnesium mit Zinn beim Zusammenschmelzen eine Verbindung SnMg_2 , deren Schmelzpunkt (Punkt *C* des Zustandsdiagrammes Fig. 6) bei 783° liegt.¹ Im krystallisierten Zustande ist die Verbindung weder mit Magnesium, noch mit Zinn mischbar.

Zur Untersuchung wurden Preßstücke von der Zusammensetzung der Verbindung SnMg_2 hergestellt. Auf der Erhitzungskurve *E*₁ (Fig. 7) sieht man die erste Verzögerung *d* bei 205° . Da die Temperatur dieser Verzögerung dem eutektischen Punkte *D* (209° nach GRUBE, 204° nach KURNAKOW und STEPANOW) entspricht, so muß hier, ähnlich wie beim Paare Blei-Magnesium, an der Berührungsfläche der schon bei tieferen Temperaturen gebildeten Verbindung SnMg_2 mit Sn die Schmelze von der Zusammensetzung *D* entstehen. Sobald die Schicht der Verbindung aufgelöst ist, kommt

¹ GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 79. — KURNAKOW und STEPANOW, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 177.

das Magnesium in Berührung mit der Schmelze und reagiert mit ihr unter Bildung von SnMg_2 ; auf der Erhitzungskurve entspricht dieser Reaktion der schnelle Temperaturanstieg *e* nach der Verzögerung bei 205° . Doch wird die Reaktion, wohl durch die Bildung umhüllender Krystalle von SnMg_2 , gehemmt, und erst, nachdem bei höheren Temperaturen sich das gebildete SnMg_2 wieder gelöst hat, steigt die Temperatur bei ca. 450° plötzlich in einer Weise,

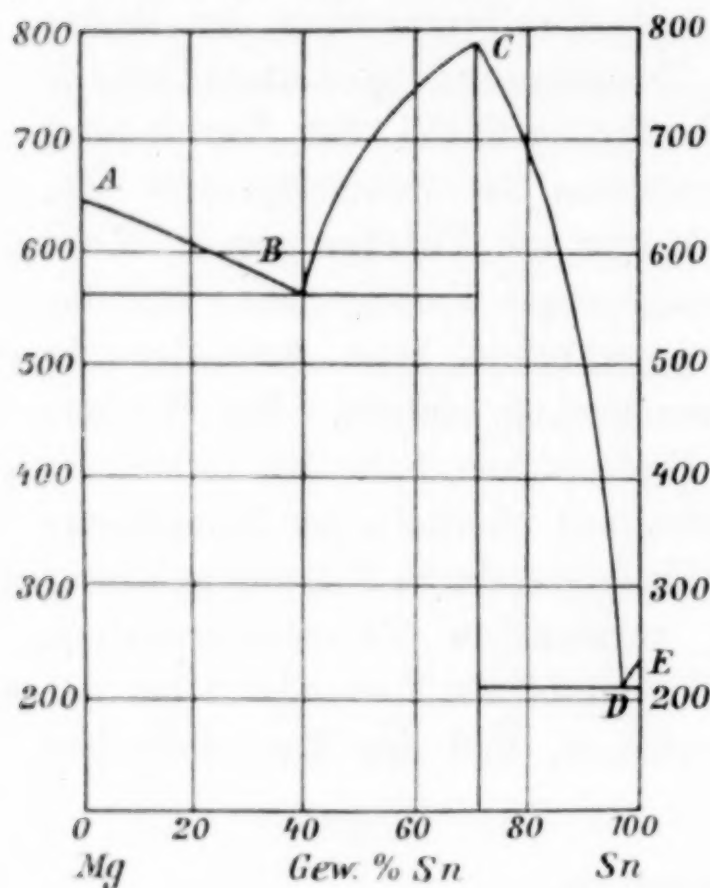


Fig. 6.

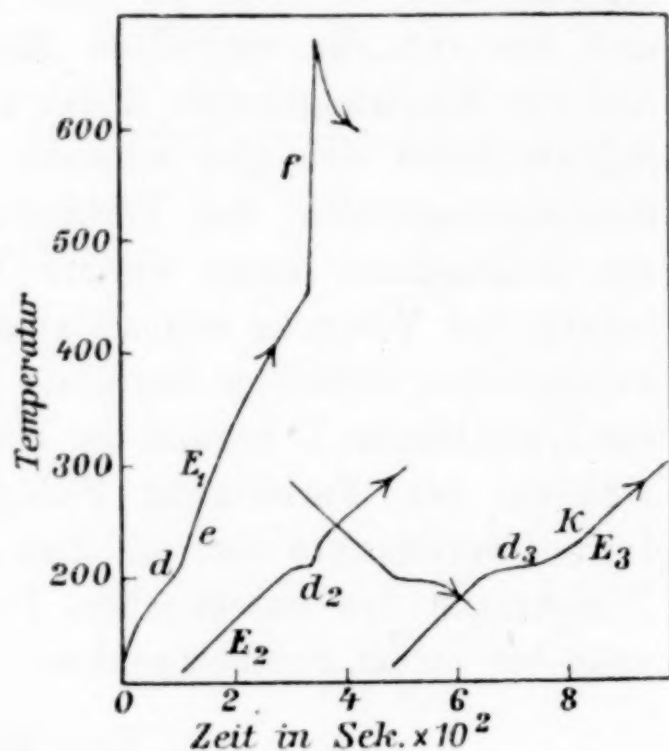


Fig. 7.

die auf einen explosionsartigen Charakter der Reaktion hinweist, an, wobei die Temperatur fast momentan um $100\text{--}200^\circ$ empor-schnellt (*f*, Kurve E_1 Fig. 7). Nach diesem Emporspringen der Temperatur fällt sie, da die Badtemperatur nicht gefolgt ist, außer-ordentlich schnell ab, um dann später wieder anzusteigen. Da bei höheren Temperaturen das Schutzrohr des Thermoelementes, wenn es aus Glas besteht, schmilzt, und, wenn es aus Porzellan besteht, sehr stark angegriffen wird, so konnte der weitere Verlauf der Erhitzungskurven nicht bestimmt werden. Doch ist anzunehmen, daß auf denselben in der Hauptsache nur eine Verzögerung in der Nähe des Schmelzpunktes der Verbindung SnMg_2 auftreten würde.

Auf den Abkühlungskurven finden sich, wenn der Temperatursprung *f* bei 450° bei der vorhergehenden Erhitzung groß war, wie auf der Kurve E_1 , bei den eutektischen Temperaturen von *B* und *D* keine Verzögerungen; wenn dieser Temperatursprung dagegen

kleiner war, und nur $100\text{--}120^\circ$ betrug, so finden sich bei 560° (Punkt *B*) und bei 205° (Punkt *D*) deutliche Verzögerungen. Es hängt also von der Temperatur, welche während des explosionsartigen Ausbruches der Reaktion erreicht wird, ab, ob die Reaktion dabei bis zu Ende verläuft oder nicht.

Bei der großen Erhitzungsgeschwindigkeit (ca. 1.2 Grad/Sek. bei 160°), mit welcher diese Versuche ausgeführt wurden, war der thermische Effekt *d* oft undeutlich, und seine Temperatur konnte deshalb häufig nur auf ca. $10\text{--}15^\circ$ festgestellt werden. Da die Temperatur des eutektischen Punktes *D* ($204\text{--}209^\circ$) und die des Schmelzpunktes des Zinns (231.6°) ziemlich nahe beieinander liegen, so war es wünschenswert, eine volle Sicherheit darüber zu erlangen, daß die erste Verzögerung *d* auf den Erhitzungskurven tatsächlich dem Punkte *D* entspricht und nicht etwa dem Schmelzpunkte des Zinns. Zu diesem Zwecke wurden die Erhitzungsversuche mit anderen Prefsstücken bei geringerer Erhitzungsgeschwindigkeit wiederholt. Auf den Erhitzungskurven (*E*₂ Fig. 7, Erhitzungsgeschwindigkeit 0.65 Grad/Sek. bei 160°) ist die Verzögerung *d*₂ bei $200\text{--}205^\circ$ viel deutlicher ausgeprägt; ihre Temperatur kann auf ca. 5° bestimmt werden. Da der Schmelzpunkt des Zinns bei 231.6° liegt, so ist es sicher, daß diese Verzögerung dem Eutektikum *D* entspricht. Nach der Verzögerung findet sich wieder ein beschleunigter Temperaturanstieg bis ca. 240° , der sich, wie oben, durch die eintretende Reaktion zwischen Magnesium und der Schmelze *D* erklärt. Durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme wird der Schmelzprozeß des Zinns vollständig verdeckt. Wenn man die Erhitzung bei $300\text{--}400^\circ$ unterbricht und eine Abkühlungskurve aufnimmt, so findet sich auf ihr ein Haltepunkt, entsprechend dem Eutektikum *D*. Auf der darauf aufgenommenen Erhitzungskurve *E*₃ (Fig. 7) desselben Stückes findet sich wieder eine Verzögerung *d*₃ bei 205 bis 210° , die, entsprechend der größeren Menge der Verbindung SnMg_2 , viel stärker ist, als auf der ersten Erhitzungskurve *E*₂ des Stückes; der Temperatursprung nach dieser Verzögerung bleibt aus, weil das Magnesium durch einen Überschuss von Mg_2Sn -Krystallen umhüllt ist. Deshalb kann man auf der Kurve das Auflösungsintervall des Zinns (*k*) deutlich erkennen.

Wir sehen, daß die Reaktion zwischen Magnesium und Zinn der Reaktion zwischen Magnesium und Blei im wesentlichen analog verläuft. Der Hauptunterschied besteht darin, daß der Temperatursprung bei Magnesium-Blei bei ca. 300° , bei Magnesium-Zinn aber

erst bei ca. 450° eintritt. Dieses mag aber weniger in der Affinität der Metalle zueinander, als in dem Umstand, daß die Verbindung PbMg_2 in flüssigem Blei bedeutend löslicher ist, als die Verbindung SnMg_2 in flüssigem Zinn liegen. Infolgedessen lösen sich die Krystalle von PbMg_2 in der bleireichen Schmelze viel schneller auf, als die Krystalle von SnMg_2 in der zinnreichen Schmelze, und die Hemmung der Reaktion durch Umhüllungen wird in den Blei-Magnesiumschmelzen deshalb schneller beseitigt, als in den Zinn-Magnesiumschmelzen.

Zink-Magnesium.

Wie man aus dem Zustandsdiagramm¹ (Fig. 8) sieht, bildet Magnesium mit Zink eine Verbindung MgZn_2 mit 84% Zn. Mischbarkeit in festem Zustande liegt nicht vor.

Es wurden die der Konzentration der Verbindung entsprechenden Preßstücke der Untersuchung unterworfen. Auf der Erhitzungs-

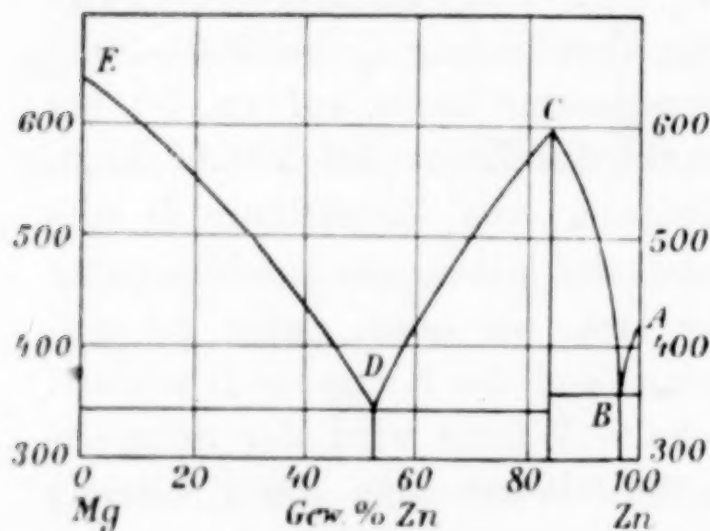


Fig. 8.

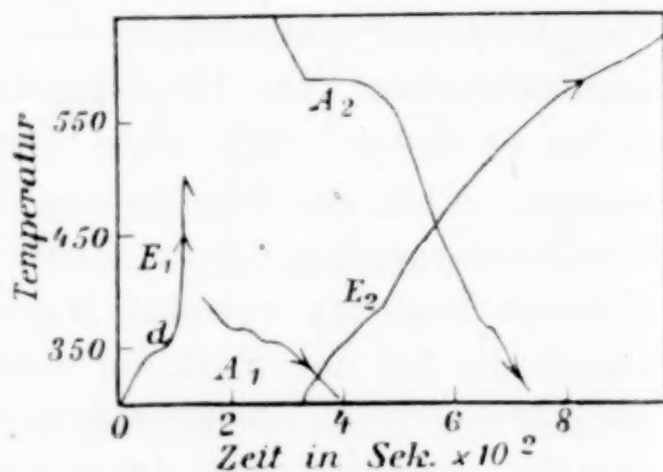


Fig. 9.

kurve E_1 (Fig. 9) findet sich bei 344° , also bei der Temperatur des eutektischen Punktes D eine deutliche Verzögerung d . Ebenso, wie bisher, schliessen wir daraus, daß sich bereits im festen Zustande die Verbindung MgZn_2 gebildet haben muß. Dieser Verzögerung folgt auf der Erhitzungskurve unmittelbar eine starke Beschleunigung des Temperaturanstieges und ein Temperatursprung bis 495° . Bei dieser Temperatur wurde die Erhitzung unterbrochen, und es wurde eine Abkühlungskurve (A_1 Fig. 9) aufgenommen; auf dieser war ein deutlicher Haltepunkt bei 368° , entsprechend der Temperatur des Eutektikums B (Fig. 8), und eine Verzögerung bei 343° , entsprechend

¹ GRUBE, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 77.

dem Punkte *D* (Fig. 8), zu sehen. Es ist also klar, daß bei dem Temperatursprung bis 495° sich in größeren Mengen die feste Verbindung MgZn_2 gebildet hatte, welche eine feste Trennungsschicht zwischen den zink- und magnesiumreicheren Teilen der Metallmasse bildete. In diesen voneinander isolierten Teilen fanden bei der Abkühlung voneinander unabhängige Erstarrungsprozesse statt.

Auf der darauf aufgenommenen zweiten Erhitzungskurve E_2 (Fig. 9) desselben Stückes findet sich, außer den Verzögerungen bei 340 — 380° , ein langes Auflösungsintervall der Verbindung in den beiden Schmelzen, das bei 588° undeutlich endet. Aus dem Vorhandensein der beiden Verzögerungen bei 343 und 368° auf der Abkühlungskurve A_1 und auf der Erhitzungskurve E_2 folgt, daß die Bildung der Verbindung MgZn_2 nach dem plötzlichen Anstieg der Temperatur auf der Kurve E_1 nicht vollständig verlaufen war. Auf der Abkühlungskurve A_2 (Fig. 9) fand sich ein Haltepunkt bei 590° , entsprechend dem Schmelzpunkte der Verbindung MgZn_2 , und eine sehr geringe Verzögerung bei 366° , die auf einen geringen Magnesiumabbbrand während des Versuches hinweist.

An diesem Metallpaare konnte deutlich der Einfluß der oberflächlichen Oxydation der benutzten Metalle verfolgt werden. Der eben beschriebene Versuch war mit möglichst blanken Magnesium- und Zinkspänen, die unmittelbar vorher geraspelt worden waren, ausgeführt. Wenn man käufliche Magnesiumspäne benutzte, die oberflächlich oxydiert waren, so wurde bei 344° auf den Erhitzungskurven keine Verzögerung beobachtet; der darauf unmittelbar folgende Temperatursprung war geringer; die Temperatur stieg dabei nur bis 400 — 450° . Schließlich trat beim Zusammenpressen käuflicher Magnesiumspäne mit käuflichem Zinkpulver der Temperatursprung ohne vorhergehende Verzögerungen erst bei 420° , dem Schmelzpunkte des Zinks, ein.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Zink und Magnesium weicht von dem Verlaufe der Reaktionen bei Blei-Magnesium und Zinn-Magnesium insofern ab, als der Temperatursprung unmittelbar nach der eutektischen Verzögerung bei 344° eintritt. Trotzdem die Verbindung MgZn_2 bei dieser Temperatur noch fest ist, tritt also keine Hemmung der Reaktion durch Umhüllungen ein. Das kann aus der geringen Differenz der eutektischen Temperaturen *B* und *D* (Fig. 8) erklärt werden. Bereits bei 368° schmilzt die sich bildende umhüllende Schicht der MgZn_2 -Krystalle in Berührung mit Zink ab, und sie kann die Reaktion nicht hemmen; die Reaktion verläuft

deshalb spontan weiter. Der Umstand, daß bei 368° auf der Erhitzungskurve keine Verzögerung eintritt, erklärt sich durch die starke Wärmetönung der gleichzeitig stattfindenden Reaktion.

Auch in diesem Falle brauchen wir zur Erklärung des Verlaufes der Reaktion keine speziellen Annahmen über die Affinität der Metalle zueinander zu machen; der Verlauf der Reaktion erklärt sich befriedigend aus dem Zustandsdiagramm.

Wismut - Magnesium.

Beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß bildet Magnesium mit Wismut die Verbindung Bi_2Mg_3 (85% Bi) mit dem Schmelzpunkte 715° ¹ (Punkt *C* des Zustandsdiagrammes Fig. 10), welche mit den Komponenten im krystallisierten Zustande nicht mischbar

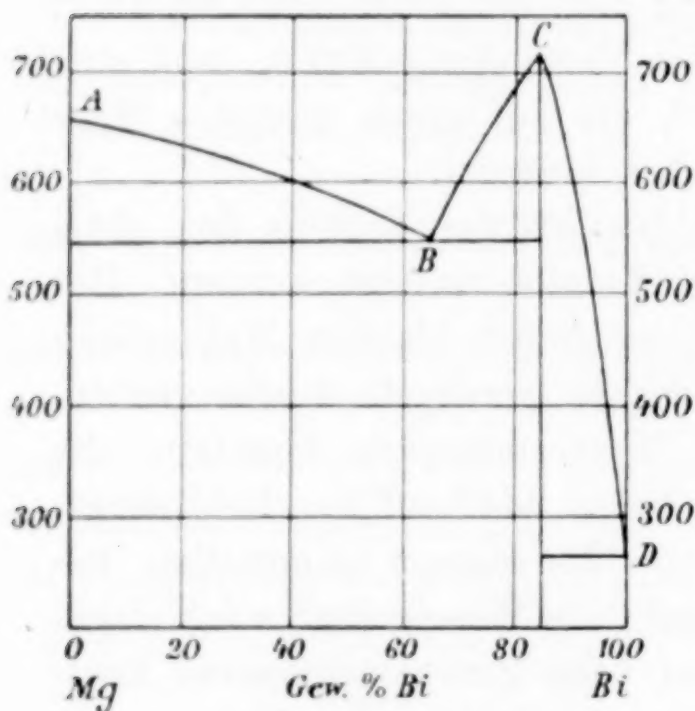


Fig. 10.

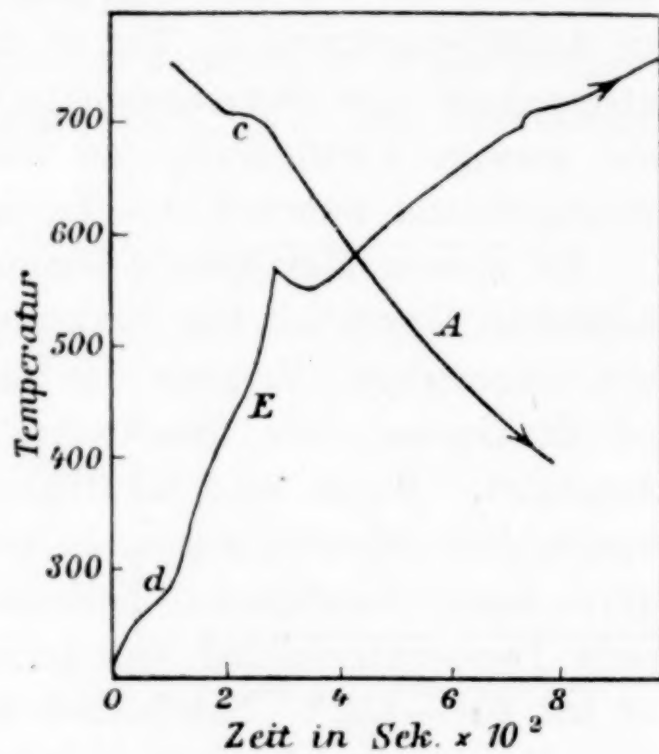


Fig. 11.

ist. Das Eutektikum zwischen Mg_3Bi_2 und Wismut liegt äußerst nahe beim letzteren; seine Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkte des Wismuts praktisch zusammen.

Auf der Erhitzungskurve *E* (Fig. 11) des der Verbindung Mg_3Bi_2 entsprechenden Preßstückes war die erste Verzögerung *d* bei 265 bis 270° zu sehen, also beim Schmelzpunkt des wismutreichsten Eutektikums oder des Wismuts selbst. Da in diesem Falle diese beiden Punkte praktisch zusammenfallen, so kann auf Grund der Erhitzungsversuche nicht entschieden werden, ob schon im festen

¹ GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 83.

Zustande sich die Verbindung zu bilden angefangen hatte. Der weitere Verlauf der Erhitzungskurve ist dem Verlauf der Kurven bei Pb—Mg und Sn—Mg im wesentlichen analog. Die Reaktion erfährt im Anfang eine gewisse Hemmung, wahrscheinlich durch Ausscheidung der Krystalle Bi_2Mg_3 , und der stärkste Temperaturanstieg befindet sich bei 500—600°.

Auf der Abkühlungskurve *A* (Fig. 11) befindet sich nur ein, dem Gefrierpunkt der Verbindung entsprechender Haltepunkt *c*.

Antimon-Magnesium.

Wie man aus dem Zustandsdiagramm von GRUBE¹ (Fig. 12) sieht, bildet Magnesium mit Antimon die Verbindung Mg_3Sb_2 . Ihre Bildung aus den geschmolzenen Metallen ist nach GRUBE von einer starken Wärmetönung begleitet. Mischkrystalle werden von ihr weder mit Magnesium, noch mit Antimon gebildet.

Es wurden Preßstücke von der Zusammensetzung der Verbindung Mg_3Sb_2 der Erhitzung unterworfen. Die Gestalt der Er-

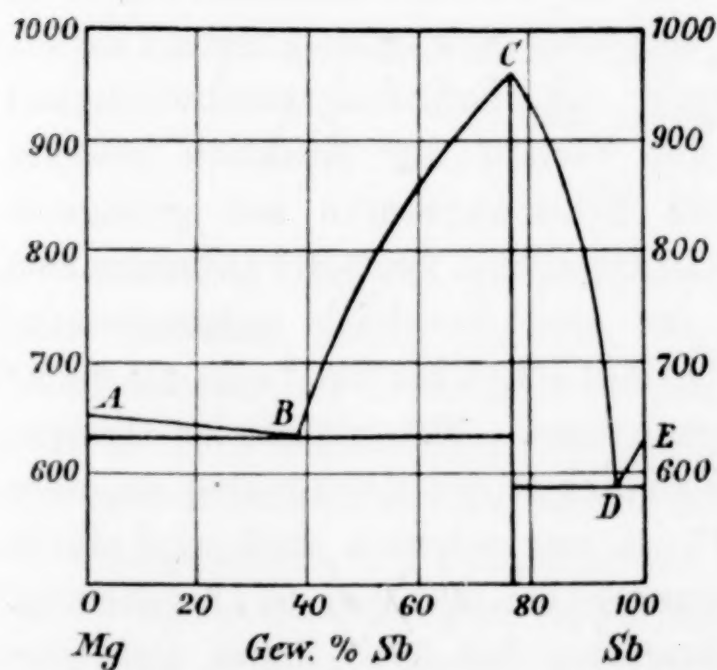


Fig. 12.

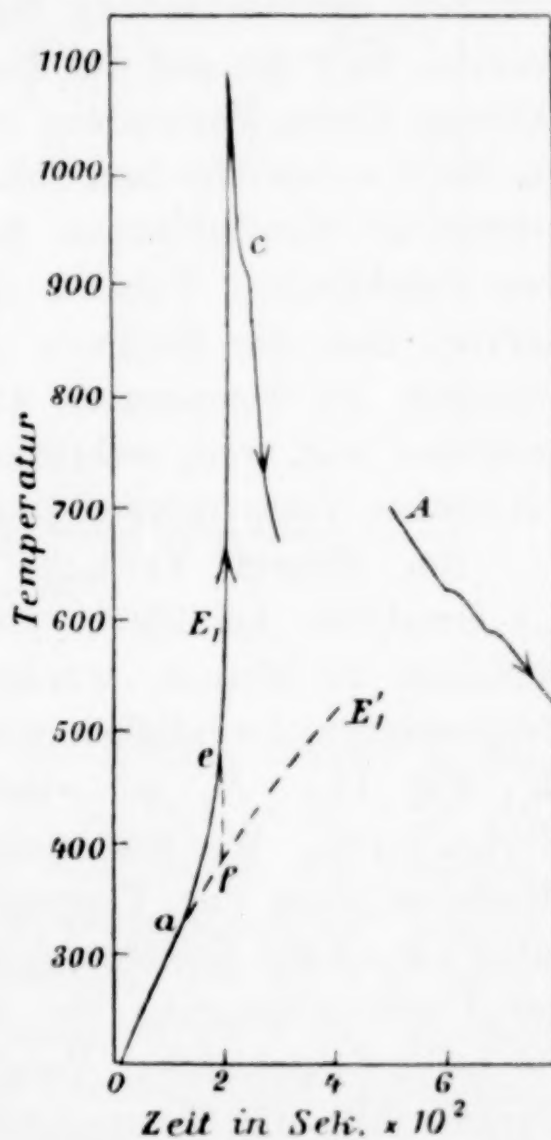


Fig. 13.

hitzungskurven wich stark von den bisher vorkommenden ab. Auf der Erhitzungskurve E_1 (Fig. 13) sieht man, daß bei ca. 300° ganz allmählich eine Beschleunigung des Temperaturanstieges beginnt. Das

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 87.

wird besonders durch Vergleich mit der punktierten Kurve E_1' , welche den normalen Temperaturverlauf bei der Erhitzung darstellt, augenfällig. Diese Kurve E_1' wurde nach der Abkühlung der Masse bei derselben Flammenhöhe und bei sonstigen gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Beschleunigung des Temperaturanstieges wird immer stärker, bis die Temperatur bei 445° explosionsartig in die Höhe schnellt und dabei, nach den Angaben des Galvanometers, ungefähr 1100° erreicht. Infolge der großen Temperaturdifferenz zwischen der Metallmasse und dem Bade fällt die Temperatur darauf wieder sehr schnell; dabei treten eine deutliche Verzögerung c bei 950° und zwei sehr schwache Verzögerungen bei 625 und 590° auf (A, Fig. 13). Nach dem Abkühlen stellt die Metallmasse ein anscheinend homogenes Stück mit den typischen Eigenschaften der Verbindung Mg_3Sb_2 dar. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß der auf der Kurve beobachtete Temperatursprung der Bildung dieser Verbindung zuzuschreiben ist. Die Verzögerung bei ca. 950° entspricht dem Schmelzpunkte der Verbindung (961°). Die schwachen Verzögerungen bei 625 und 590° entsprechen offenbar den eutektischen Punkten B und D der Fig. 12. Es geht daraus hervor, daß die Reaktion nicht ganz bis zum Ende verlaufen ist, trotzdem die Temperatur über den Schmelzpunkt der Verbindung gestiegen war, weil, wahrscheinlich, die beiden Komponenten, trotz der starken Temperaturerhöhung, sich nicht gleichmäßig verteilt hatten.

Bei diesem Versuch betrug die Erhitzungsgeschwindigkeit 1.1 Grad/Sek. bei 250° . Um den Verlauf der Reaktion genauer verfolgen zu können, wurde eine Erhitzungskurve mit geringerer Erhitzungsgeschwindigkeit von 0.75 Grad/Sek. bei 250° aufgenommen (E_1 , Fig. 14). E_1' ist wieder die zum Vergleich aufgenommene Normalkurve. Wie man sieht, beginnt schon bei 280° eine schwache Beschleunigung der Temperaturzunahme. Mit steigender Temperatur nimmt die Erhitzungsgeschwindigkeit der Metallmasse zu, aber der Temperatursprung bei 460° ist nur schwach und wird durch die beiden eutektischen Verzögerungen bei 590 und 627° gehemmt. Darauf fällt die Temperatur langsam; bei 590° findet sich eine ziemlich starke Verzögerung d , dem eutektischen Punkte D entsprechend. Auf den darauf aufgenommenen Erhitzungs- und Abkühlungskurven desselben Stückes finden sich bei 627 und 590° zwei deutliche Verzögerungen, den eutektischen Punkten B und D entsprechend. In diesem Falle ist die Reaktion also lange nicht bis zum Ende verlaufen, was durch die Bildung umhüllender Krystalle

der Verbindung Mg_3Sb_2 , welche infolge des geringeren Temperatursprunges sich nicht auflösen vermochten, verursacht sein kann.

Der Grund dieser Abweichung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei geringerer Erhitzungsgeschwindigkeit das Pressstück viel längere Zeit bei den Temperaturen von $300\text{--}450^\circ$, bei welchen die Reaktion schon mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, gehalten wird. Im Falle der geringeren Erhitzungsgeschwindigkeit wird deshalb zur Zeit, wo die Temperatur des Pressstückes

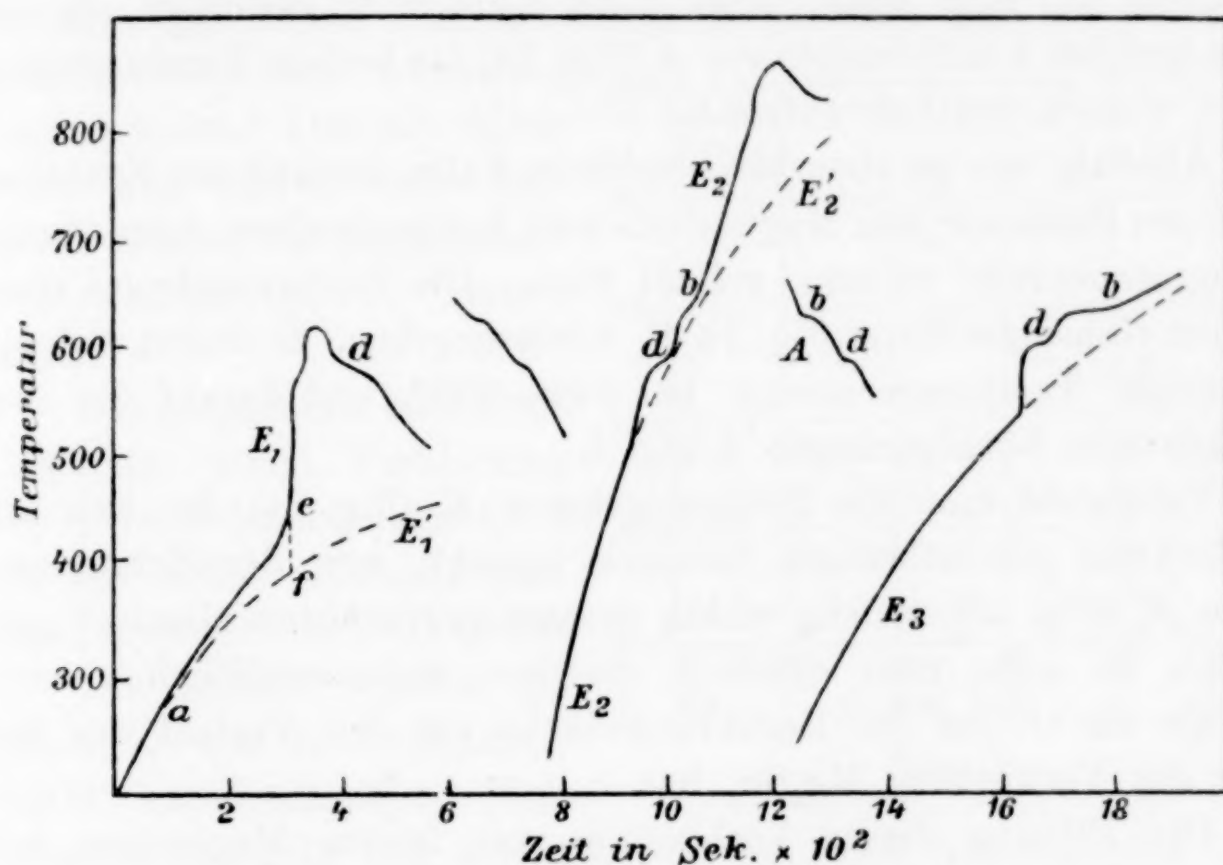


Fig. 14.

450° erreicht, eine viel größere Menge der Metalle bereits in Reaktion getreten sein. Auf den Figg. 13 E_1 und 14 E_1 sind die Flächeninhalte der Dreiecke aef den bis 450° durch die Reaktion entwickelten Wärmemengen, roh gerechnet, proportional, und folglich auch proportional den umgesetzten Stoffmengen. Da auf Fig. 14 E_1 der Flächeninhalt von aef mehr als zweimal so groß ist, wie auf Fig. 13 E_1 , so hat im Falle der geringeren Erhitzungsgeschwindigkeit also schon eine mindestens zweimal so große Stoffmenge bei der Erhitzung bis 450° an der Reaktion teilgenommen. Um diesen Schluss zu prüfen, wurde ein Pressstück während einer Stunde auf $375\text{--}425^\circ$ erhitzt, und nach der Abkühlung seine Erhitzungskurve aufgenommen (Fig. 14 E_2). Wie man aus dem Vergleich mit der normalen Erhitzungskurve E'_2 sieht, beginnt bei ca. 480° im Pressstück eine schwache Wärmetönung; bei ca. 590° findet sich eine

deutliche Verzögerung d , entsprechend dem eutektischen Punkte D . Bei ca. 630° , also nahe von der eutektischen Temperatur B und vom Schmelzpunkte des Antimons, findet sich eine zweite Verzögerung b . Hieraus folgt, daß, offenbar während der vorhergehenden Erhitzung auf 400° , sich erhebliche Mengen der Verbindung Mg_3Sb_2 langsam gebildet haben. Infolgedessen ist auch der den beiden Verzögerungen d und b folgende Temperaturanstieg viel geringer, als der Temperaturanstieg auf der Kurve E_1 (Fig. 13). Die Reaktion ist jetzt auch lange nicht vollständig geworden, da auf der folgenden Abkühlungskurve A (Fig. 14) die beiden Verzögerungen b und d noch deutlich auftreten.

Ähnlich, wie im eben beschriebenen Falle, verläuft die Reaktion, wenn ein Gemenge von Magnesium- und Antimonpulver, ohne vorher zusammengepresst zu sein, erhitzt wird. Die Erhitzungskurve eines solchen Gemenges ist in Fig. 14 E_3 wiedergegeben. Es finden sich ein schwacher Temperatursprung bei $540\text{--}600^{\circ}$, und darauf die zwei eutektischen Verzögerungen d und b .

Vergleicht man die Erhitzungskurve E_3 (Fig. 14), die sich auf ein lockeres pulverförmiges Gemisch bezieht, mit der Erhitzungskurve E_1 (Fig. 13), welche einem zusammengepressten Gemisch entspricht, so sieht man deutlich, welchen außerordentlich starken Einfluß die Größe der Berührungsfläche auf den Verlauf der Bildung der Verbindung Mg_3Sb_2 hat.

Die Bildung dieser Verbindung aus festem Magnesium und Antimon beginnt schon unterhalb 300° . Die Geschwindigkeit ihrer Bildung nimmt bei steigender Temperatur schnell zu und führt bei $440\text{--}550^{\circ}$ zu einem explosionsartigen Ausbruch der Reaktion.

In den aus Magnesium und einem anderen Metall, welches mit Magnesium keine Mischkrystalle bildet, bestehenden Pressstücken tritt schon im festen Zustande die Bildung von Verbindungen ein. Da man annehmen muß, daß an der Berührungsfläche der beiden Komponenten die Verbindung entsteht und dann die beiden Komponenten voneinander trennt, so muß man, da jedenfalls merkliche Mengen der Verbindung entstehen, annehmen, daß die beiden Komponenten auch in der Verbindung noch beweglich sind, so daß sie zu den von der Verbindung umhüllten Teilen der anderen Komponente durchdringen können. Bei der Erhitzung der Pressstücke beginnt der Schmelzvorgang bei der Temperatur des tiefsten Eutektikums

des Zustandsdiagrammes. Durch das Auftreten einer Schmelze wird der weitere Verlauf der Reaktion stark beschleunigt, doch wird die Reaktion auch bei höheren Temperaturen oft durch Bildung umhüllender Krystalle der Verbindung wieder gehemmt.

3. Die Metalle bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen.

Dieser Fall kommt verhältnismäßig selten vor, und meistens sind die Komponenten hochschmelzende und zu schwer fließende Metalle, aus denen sich kohärente Pressstücke nur bei bedeutend höheren Drucken herstellen lassen würden.¹ Deshalb wurde dieser Fall nur an einem Beispiele, nämlich den Magnesium-Cadmiumlegierungen, untersucht.

Das Magnesium bildet mit Cadmium eine Verbindung MgCd vom Schmelzpunkte 427° , die mit beiden Komponenten Mischkrystalle bildet² (Fig. 15).

Die Metalle wurden geraspelt, in dem der Verbindung MgCd entsprechenden Verhältnisse gemischt und einem Druck von 4000 Atmosphären unterworfen. Auf der Erhitzungskurve E_1 (Fig. 16) des so erhaltenen

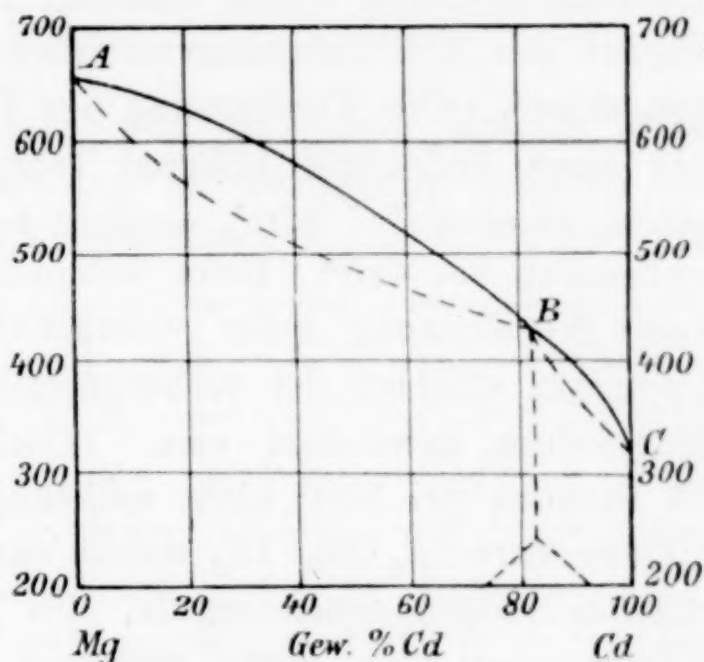


Fig. 15.

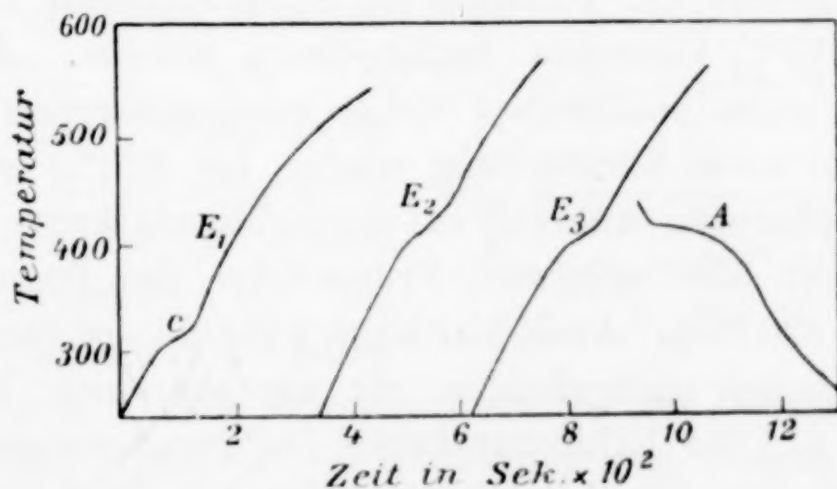


Fig. 16.

Pressstückes findet sich eine Verzögerung c bei ca. 320° . Da dieses die Schmelztemperatur des Cadmiums ist, so muß bei dieser Tem-

¹ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 447.

² GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 72.

peratur ein Teil des Cadmiums geschmolzen sein. Der darauf folgende etwas beschleunigte Anstieg der Temperatur ist wohl darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Cadmiums wieder krystallisiert, indem es in das noch vorhandene feste Magnesium hineindiffundiert. Das nun zu erwartende Schmelzen der Mischkrystalle hat auf der Erhitzungskurve keine deutlichen thermischen Effekte verursacht.

Daß im festen Zustande Cadmium und Magnesium bei inniger Berührung ineinander diffundieren und Mischkrystalle bilden, kann man in folgender Weise nachweisen. Ein Preßstück von derselben Zusammensetzung wurde während 25 Stunden auf 300° erhitzt, und darauf die Erhitzungskurve dieses Preßstückes (E_2 Fig. 16) aufgenommen. Die Verzögerung des Temperaturanstieges beginnt hier bei einer bedeutend höheren Temperatur, als beim ersten Preßstück, nämlich bei 370° , erreicht bei 410° ihr Maximum und endet undeutlich bei 440° . Beim Schmelzpunkte des Cadmiums ist jetzt keine Verzögerung mehr wahrzunehmen. Infolgedessen muß das Cadmium während der vorhergehenden Erhitzung auf 300° in das Magnesium gewandert sein. Doch ist dieser Prozeß während 25 Stunden bei 300° nicht vollständig geworden, da auf der Erhitzungskurve E_3 (Fig. 16), welche nach dem Zusammenschmelzen des Stückes aufgenommen wurde, die Temperatur des Beginnes der Verzögerung noch etwas gestiegen ist. Dieselbe liegt jetzt bei 415° ; die Verzögerung erstreckt sich bis 430° und stimmt mit dem Haltepunkt bei 430° auf der Abkühlungskurve A (Fig. 16), die nach der letzten Erhitzung bestimmt wurde, überein.

Ähnlich konnte die Diffusion im festen Zustande in den Preßstücken mit 50% Cadmium nachgewiesen werden. Auf der Erhitzungskurve eines unmittelbar vorher zusammengepreßten Stückes fand sich die erste Verzögerung wieder bei 320° , dem Schmelzpunkte des Cadmiums, während auf der Erhitzungskurve eines vorher 40 Stunden auf 300° erhitzten Preßstückes der Beginn der Verzögerung bei 420° lag. Auch hier hatte während der vorhergehenden Erhitzung Diffusion stattgefunden, sie war aber nicht bis zu Ende verlaufen, da auf der Erhitzungskurve des zusammengeschmolzenen Stückes der Beginn des Schmelzintervalles bei 480° lag.

Wenn die beiden Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, so kann man durch Erhitzen ihrer Preßstücke auf eine Temperatur unterhalb des tiefsten Punktes der Kurve des

Endes der Krystallisation durch Diffusion Mischung der beiden Metalle im festen Zustande erzwingen, und die Bildung von Mischkrystallen dadurch erweisen, daß sich das Schmelzintervall auf den Erhitzungskurven mit der Zeit verschiebt. Wenn, wie in unserem Falle, die Kurve des Beginnes der Krystallisation durchweg steigt, so wird mit der Expositionsdauer der Beginn des Schmelzintervalles zu höheren Temperaturen verschoben.

4. Die Komponenten bilden Mischkrystalle mit Mischungslücken.

Wismut-Thallium.

Wismut und Thallium lassen sich, da beide Metalle leicht fließen, schon bei geringen Drucken zu kohärenten Stücken zusammenpressen. Es wurden fünf Konzentrationen: 20% Tl, 37% Tl, 53% Tl, 70% Tl und 88.75% Tl, entsprechend den Punkten B, C, D, P und E des Zustandsdiagrammes Fig. 17, welches von MASUMI CHIKASHIGÉ ausgearbeitet worden ist, untersucht.¹

Nach dem Zusammenpressen der zerkleinerten Metalle bestanden die so erhaltenen Stücke aus makroskopisch dicht aneinander liegenden dunkeln Thallium- und hellen Wismutpartikeln (Fig. 5 Tafel III). Durch viermal wiederholtes Raspeln und Zusammenpressen des erhaltenen Pulvers gelang es, die Korngröße bis auf 0.05 mm mittleren Durchmessers

herabzudrücken. Doch konnten auch in den viermal geraspelten Stücken, wenn dieselben nach 24 stündigem Liegen bei Zimmertemperatur mikroskopisch untersucht wurden, keine anderen Strukturelemente, als Thallium und Wismut, festgestellt werden. Auch

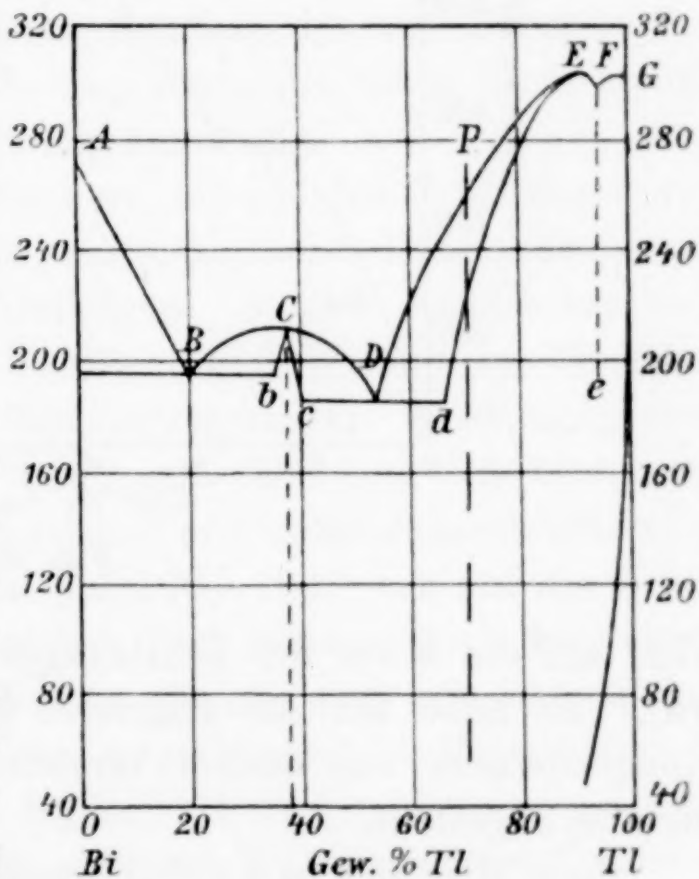


Fig. 17.

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 328. Die Zustandsänderungen im festen Zustande sind bei der Untersuchung nicht berücksichtigt worden, da sie hier wohl kaum von Einfluß sind.

wenn die Metalle dem Drucke von 4000 Atm. wiederholt ausgesetzt wurden, konnte außer Thallium und Wismut kein anderes Strukturelement beobachtet werden. Bei längerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur änderte sich die Struktur der Preßstücke, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Da wiederholtes Zerkleinern und Zusammenpressen, trotz der bedeutenden Verkleinerung der Korngröße, bei den von mir gewählten Erhitzungsgeschwindigkeiten von etwa 0.2 Grad/Sek. bei

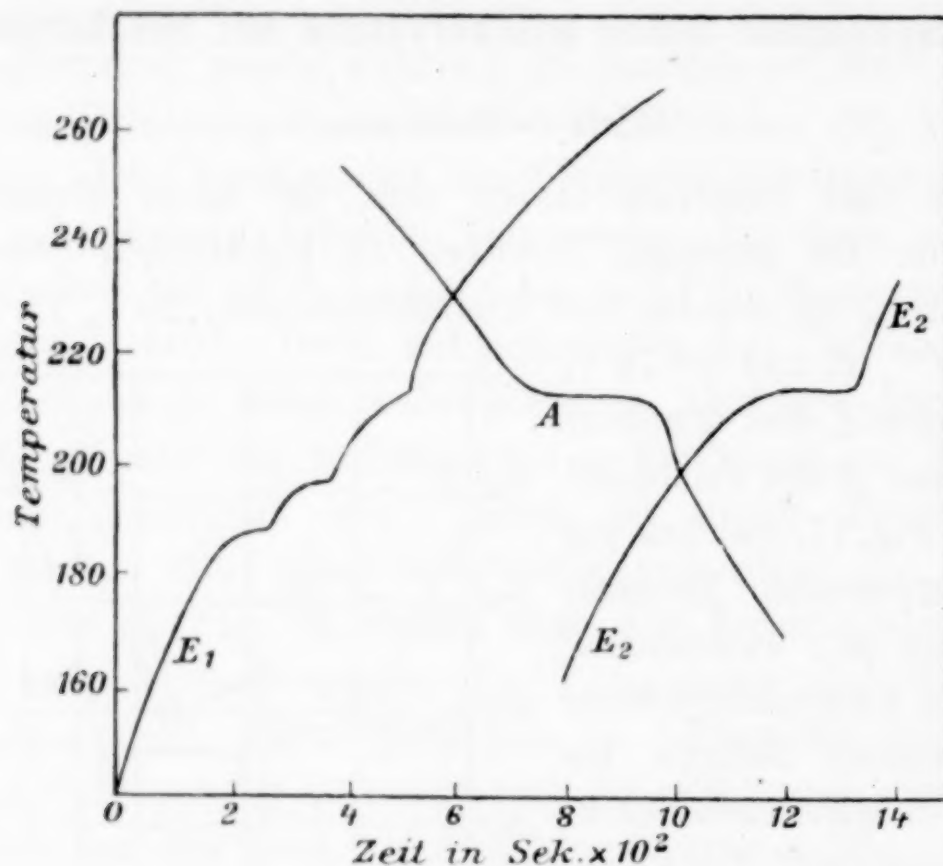


Fig. 18.

175° auf die Form der Erhitzungskurven ohne merklichen Einfluß war,¹ so habe ich die folgenden Erhitzungsversuche nur mit den Konglomeraten der einmal zerkleinerten und zusammengepreßten Metalle angestellt.

Eine Mischung mit 37% Thallium und 63% Wismut, die der Verbindung Bi_5Tl_3 entspricht, gab die in Fig. 18 wiedergegebene Erhitzungskurve E_1 und die Abkühlungskurve A .

Die erste Verzögerung auf der Erhitzungskurve liegt bei etwa 187°; es müssen sich also die gesättigten Mischkrystalle c mit 38.5% Tl und d mit 66.3% Tl während des Erhitzens bereits gebildet

¹ Die Berührungsoberfläche des Thalliums und Wismuts nimmt bei wiederholtem Raspeln und Zusammenpressen zu, die Berührung der beiden Metalle wird aber infolge vorschreitender Oxydation des Thalliums unvollkommener. Diese beiden Einflüsse kompensieren sich annähernd.

haben. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, ist der Beginn der Schmelzung des Konglomerates bei der tiefsten eutektischen Temperatur von 186° (Punkt *D* des Zustandsdiagrammes Fig. 17) verständlich. Eine zweite Verzögerung auf der Erhitzungskurve findet sich bei 197° , nahe bei der Temperatur des Eutektikums *B* bei 195° . Es müssen also im Konglomerat die Mischkrystalle *b* mit 35.5 % Tl sich gebildet haben und mit dem überschüssigen Wismut und der Schmelze das nonvariante System des eutektischen Punktes *B* gebildet haben. Bei weiterem Erhitzen findet man schliesslich bei 212° eine dritte Verzögerung, dem Schmelzpunkte der Verbindung Bi_5Tl_3 bei 212° entsprechend, woraus zu schliessen ist, dass während des Erhitzens sich auch Krystalle der Verbindung gebildet haben. Kühlt man die so erhaltene Schmelze ab, so krystallisiert sie, wie zu erwarten, bei 212° , beim Schmelzpunkte der Verbindung Bi_5Tl_3 (Fig. 18 *A*).

Wie zu erwarten, findet beim Erhitzen der so erhaltenen Verbindung nur eine Zustandsänderung statt, die beim Schmelzpunkt der Verbindung (Fig. 18, Erhitzungskurve E_2).

Es war natürlich wünschenswert, die aus den Erhitzungskurven gezogenen Schlüsse durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur der Preßstücke zu bestätigen. Stücke, welche aus einer Mischung von zerkleinertem Thallium und Wismut im Verhältnis der Verbindung Bi_5Tl_3 bei Zimmertemperatur zusammengepreßt worden waren, wurden eine bestimmte Zeit lang bei bestimmten Temperaturen gehalten, dann abgekühlt und mikroskopisch untersucht.

Nach 4 stündigem Erhitzen auf $100\text{--}108^{\circ}$ war auf der Schlifffläche des Stückes ausser Thallium und Wismut noch kein drittes Strukturelement zu sehen. Wismut bildete nach wie vor die helle Grundmasse, in welcher die hell-grau-blauen Thalliumstücke von homogener Färbung zerstreut lagen.

Ein anderes Stück wurde während $5\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte die mikroskopische Untersuchung, dass die hell-grau-blauen Thalliumstücke von einem breiten dunkleren blauen Bande umgeben waren. Dieses Band war vom weissen Wismut scharf getrennt, die Grenze zwischen ihm und dem Thallium war weniger deutlich zu erkennen. Beim Liegen an der Luft wurde das Thallium durch Oxydation schneller als das blaue Band dunkler. In diesem Zustande ist die Oberfläche des Schliffes in Fig. 6 Tafel III wiedergegeben.

Das vorher auf $100\text{--}108^{\circ}$ erhitzte Stück wurde darauf 3 Stunden

bei 125° gehalten. Die Struktur erinnerte sehr an die des auf 120° erhitzten Stückes, nur war hier das blaue Band, entsprechend der geringeren Erhitzungsdauer, schmaler; außerdem trat an einigen Stellen zwischen dem Wismut und dem blauen Bande noch ein sehr schmaler, scharf abgegrenzter gelber Saum auf.

Die Mischkrystalle von $b-c$, also Lösung von Wismut resp. Thallium in der Verbindung Bi_5Tl_3 , sind gelb. Der gesättigte Mischkrystall d ist blau, wie man sich an den aus der Schmelze erhaltenen Legierungen überzeugen kann. — Das blaue Band in den auf 120 und 125° erhitzten Stücken, welches die Thalliumkörner umgibt, ist der Mischkrystall d , dessen Thalliumgehalt nach der Seite der Thalliumkörner hin, wahrscheinlich, wächst. Der gelbe Saum auf dem auf 125° erhitzten Stück zwischen dem Wismut und dem thalliumreichen Mischkrystall entspricht, seiner Farbe nach, den Mischkrystallen $b-c$, welche die Verbindung Bi_5Tl_3 mit Thallium und Wismut bildet. Wahrscheinlich ändert sich in dem gelben Saum vom blauen Element bis zum Wismut die Zusammensetzung des gelben Strukturelementes, indem dasselbe nach dem Wismut zu wismutreicher wird.

Wie erwähnt, trat der gelbe Saum an dem Wismut nur an einzelnen Stellen auf. Wahrscheinlich ist dieser Umstand folgendermaßen zu erklären. Es ist anzunehmen, daß die gelben Krystalle $b-c$, wie das bei den meisten Reaktionen im krystallisierten Zustande der Fall ist, von gewissen Krystallisationszentren aus wachsen. Wenn man annimmt, daß bei ca. 125° sich noch sehr wenige solcher Zentren bilden, so muß der gelbe Saum dieser Krystalle von einzelnen wenigen Punkten aus sich bilden; er wird am schnellsten in der Richtung wachsen, wo die Bedingungen für seine Bildung am günstigsten sind, nämlich längs der Berührungsfläche des Wismuts mit dem thalliumreichen Mischkrystall d .

Noch ein anderer Umstand kann hier einen gewissen Einfluß ausgeübt haben. Eine dünne Oxydschicht des Thalliums kann an einzelnen Stellen die Diffusionsgeschwindigkeit des Wismuts in das Thallium bedeutend herabgesetzt haben. Die unregelmäßige Verteilung der Oxydschicht wäre auf Schiebungen beim Zusammenpressen zurückzuführen.

Das auf $100-108^{\circ}$ und auf 125° erhitzte Stück wurde nun noch 4 Stunden einer Temperatur von 165° ausgesetzt. Fig. 19 stellt die Struktur dieses Stückes nach dieser Erhitzung dar. Während der Erhitzung war das blaue Band (in Fig. 19 dunkel

schraffiert) bedeutend breiter geworden und nahm beinahe ein Drittel der ganzen Schlifffläche ein. Der gelbe Saum der Mischkrystalle *b* bis *c* war auch breiter geworden und zog sich nahezu längs der ganzen Grenze zwischen dem Wismut (auf der Fig. 19 weiß) und dem blauen Mischkrystall *d—e* hin. Die Thalliumfläche (auf der



Fig. 19.



Fig. 20.

Figur hell schraffiert), und besonders die Wismutfläche hatten sich verkleinert.

Schließlich wurde noch ein Stück während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $170—175^{\circ}$ erhitzt. Auf der Schlifffläche dieses Stückes (Fig. 20)



Fig. 21.

waren die gelben Mischkrystalle *b—c* (auf der Figur doppelt schraffiert) in Gestalt eines breiten Bandes zwischen dem Wismut (auf der Figur weiß) und den blauen Mischkrystallen *d—e* (auf der Figur dunkel schraffiert) zu sehen. Letztere bildeten nur einen schmalen Saum zwischen dem Thallium und den gelben Krystallen.

Bei längerer Erhitzungsdauer wurde sowohl der gelbe, als auch der blaue Saum breiter.

Es konnte nachgewiesen werden, daß zwischen Wismut und Thallium auch bei gewöhnlicher Temperatur Diffusion vor sich geht.

Ein aus Wismut- und Thalliumkörnern zusammengepresstes Stück, auf dessen Schlifffläche vorher nur Thallium- und Wismutkörner zu sehen waren, wurde ein Jahr lang bei Zimmertemperatur in einem Exsiccator über konzentrierter H_2SO_4 liegen gelassen und hierauf mikroskopisch untersucht (Fig. 7, Tafel IV). Zwischen den Wismut- und Thalliumkörnern hatte sich ein breiter blauer Saum, offenbar der Mischkrystalle $d-e$, gebildet. Die Menge des Thalliums und Wismuts hatte abgenommen; der gelbe Mischkrystall $b-c$ war nicht zu sehen. Die hellen Wismutstücke werfen in Fig. 7, Tafel IV, weil sie im Relief stehen, dunkle Schatten.

Auch in dem Stück, welches $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 175° erhitzt worden war, und dessen Struktur durch Fig. 20 beschrieben ist, konnte die Diffusion nach Verlauf eines Jahres bei Zimmertemperatur sehr deutlich nachgewiesen werden. Fig. 21 gibt die Struktur des Stückes, nachdem es ein Jahr im Exsiccator gelegen hatte, wieder. (Die entsprechenden Strukturelemente sind in Figg. 20 und 21 gleich schraffiert). Man ersieht beim Vergleich von Figg. 20 und 21, daß besonders das gelbe doppelt schraffierte Element, welches die Wismutkrystalle umgibt, bedeutend zugenommen hat; die Menge des blauen Mischkrystalles (auf den Figuren dunkel schraffiert) hatte sich nicht wesentlich geändert, während das Thallium (hell schraffiert) fast vollständig verschwunden war.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt also, daß im festen Zustande, und zwar auch schon bei Zimmertemperatur, eine Diffusion zwischen Wismut und Thallium stattfindet; schon unterhalb 120° wird die Diffusionsgeschwindigkeit so groß, daß sich innerhalb weniger Stunden merkliche Mengen der Mischkrystalle $d-e$ bilden. Da das Thallium im krystallisierten Wismut unlöslich ist, so diffundiert nur das Wismut in die Thalliumkrystalle; bei Temperaturen unterhalb etwa 120° entstehen dabei nur die thalliumreicheren Mischkrystalle, weil die Kerne der gelben Krystalle $b-c$ sich sehr schwer bilden. Sobald diese aber vorhanden sind, geht ihre Bildung auch bei gewöhnlicher Temperatur weiter. Bei höheren Temperaturen von ca. $170-180^\circ$, wo die Kernbildung der Krystalle $b-c$ leicht vor sich geht, werden bei der Diffusion hauptsächlich die gelben an Bi_5Tl_3 reichen Krystalle $b-c$ gebildet.

An der Hand dieser Resultate der mikroskopischen Untersuchung können wir auch eine genauere Vorstellung von den Vorgängen im Metallkonglomerate bei der Aufnahme der oben beschriebenen Erhitzungskurven gewinnen.

Bei $100-160^{\circ}$ bilden sich in sehr geringen Mengen die Mischkrystalle $d-e$, bei $160-185^{\circ}$ werden dann hauptsächlich die gelben Mischkrystalle $b-c$ gebildet, so daß das Strukturbild des Metallkonglomerates unmittelbar unterhalb der Temperatur der ersten Verzögerung bei 185° wohl dem in Fig. 20 dargestellten Bilde ähnlich ist. Bei 185° findet der Schmelzprozeß an der Berührungsfläche der Krystalle c und d unter Bildung der Schmelze D statt. Sobald diese Krystalle abgeschmolzen sind, beginnt wieder der Temperaturanstieg. Nun sind die Thalliumkörner in Berührung mit der Schmelze D und diese in Berührung mit Wismut. Die Zwischenlagerung dieser flüssigen Schicht muß die Diffusion bedeutend erleichtern. Wismut muß an der Berührungsfläche mit der Schmelze die gelben Krystalle von Bi_5Tl_3 bilden. Gleichzeitig lösen sich diese Verbindung und das Thallium in der Schmelze auf.

Bei 195° findet der zweite Schmelzprozeß an der Berührungsfläche zwischen Wismut und dem Mischkrystall b statt. Nach Auflösung der Schicht von b und von ihren Mischkrystallen kommen die zwei Schmelzen D (53% Tl) und B (20% Tl) miteinander in Berührung und bilden ohne merklichen Wärmeeffekt die Krystalle Bi_5Tl_3 . Während des darauf folgenden Temperaturanstieges bis 210° lösen sich die letzten zurückgebliebenen Krystalle von Wismut und Thallium auf; gleichzeitig findet ein Diffusionsvorgang durch die feste Trennungsschicht der Verbindung Bi_5Tl_3 zwischen den Schmelzen B und D unter fortgesetzter Bildung der Krystalle Bi_5Tl_3 statt. Bei 212° schmelzen schließlich auch diese Krystalle.

Die thermische Untersuchung der übrigen vier Konzentrationen hat die oben gezogenen Schlüsse im wesentlichen bestätigt. Auf der Erhitzungskurve E_1 (Fig. 22) des Stückes mit 20% Tl, entsprechend der Konzentration des Eutektikums B , finden sich wieder bei 184 und 195° Verzögerungen, nahe von den eutektischen Temperaturen D (186°) und B (195°). Darauf lösen sich allmählich die Verbindung Bi_5Tl_3 und das überschüssige Wismut auf; erst bei 258° ist alles geschmolzen.

Wenn die beiden Metalle als solche aus ihren flüssigen Mischungen krystallisieren, so findet sich auf der Erhitzungskurve des der eutektischen Konzentration entsprechenden zusammengepressten Konglomerates, wie wir bei den Paaren Zn—Cd und Cu—Ag sahen, nur eine Verzögerung; wenn die Metalle dagegen Verbindungen eingehen, so können auf den Erhitzungskurven ihrer, der Konzentration der eutektischen Punkte entsprechenden, zu-

sammengepressten Konglomerate, wie wir sehen, mehrere Verzögerungen der Temperatursteigerung auftreten.

Bei 53% Tl (eutektische Konzentration von *D*) sind die Mengen beider Komponenten ungefähr gleich, ihre Berührungsfläche also, beim geringen Unterschiede ihrer spezifischen Gewichte, größer, als bei den übrigen untersuchten Konzentrationen; dem entsprechend

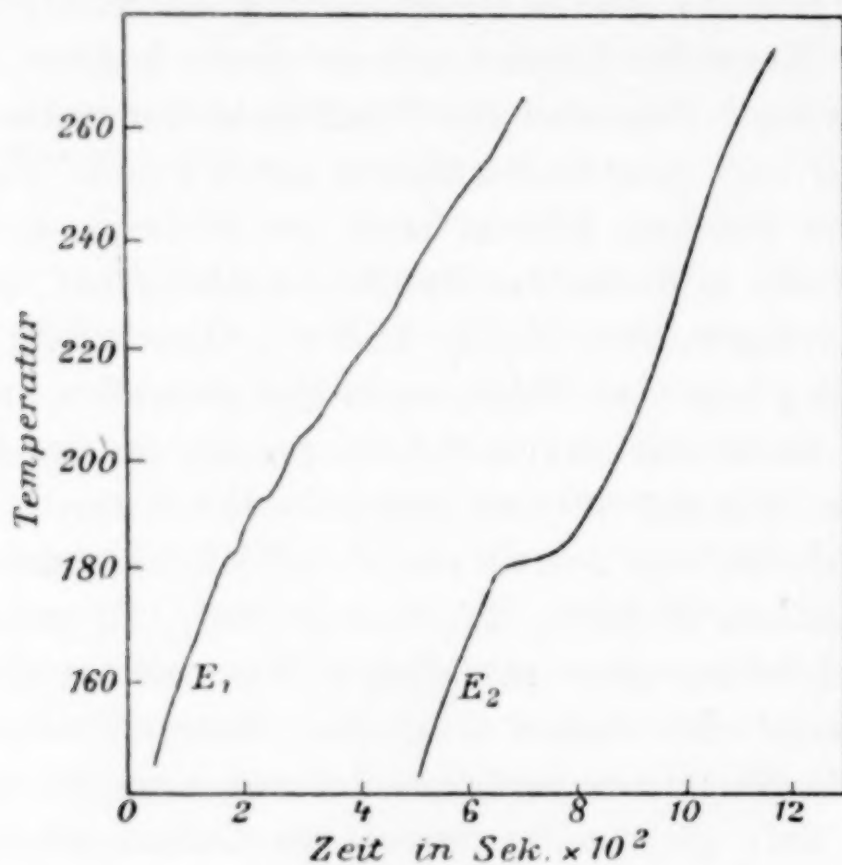


Fig. 22.

sind die Bedingungen für die Diffusion besonders günstig. Deshalb findet sich auf der Erhitzungskurve E_2 (Fig. 22) eines Pressstückes von dieser Zusammensetzung bei 185°, der Temperatur des Eutektikums *D*, eine stärkere Verzögerung, als bei den Pressstücken der übrigen Konzentrationen.¹

Dieses ist die einzige auf der Kurve klar ausgeprägte Verzögerung; nahezu die ganze Masse des Stückes muß also schon bei dieser Temperatur schmelzen. Die Auflösung der geringen Mengen der noch restierenden Krystalle verursacht einen etwas ver-

¹ Die Haltezeiten (auf die Geschwindigkeit 1 Grad / Sek. und auf gleiche Masse reduziert) bei 185° sind auf den Erhitzungskurven für die fünf untersuchten Konzentrationen folgende:

20% Tl	37% Tl	53% Tl	70% Tl	88.75% Tl
35 Sek.	162 Sek.	200 Sek.	150 Sek.	35 Sek.

Diesen Haltezeiten proportional sind die Mengen des Eutektikums *D*, die beim Erhitzen der verschiedenen Stücke sich gebildet haben.

langsamen Anstieg der Temperatur bis ca. 215° . Bei höheren Temperaturen treten weiter keine Verzögerungen auf.

Bei 70% Tl findet sich auf der Erhitzungskurve E_1 (Fig. 23) wieder eine starke Verzögerung bei 187° und eine zweite, viel schwächere bei 200° ; darauf folgt ein langes, undeutliches Intervall bis 290° .

Beim Stück mit 88.75 Tl (Maximum E des Zustandsdiagrammes) ist auf der Erhitzungskurve E_2 (Fig. 23), entsprechend der geringen

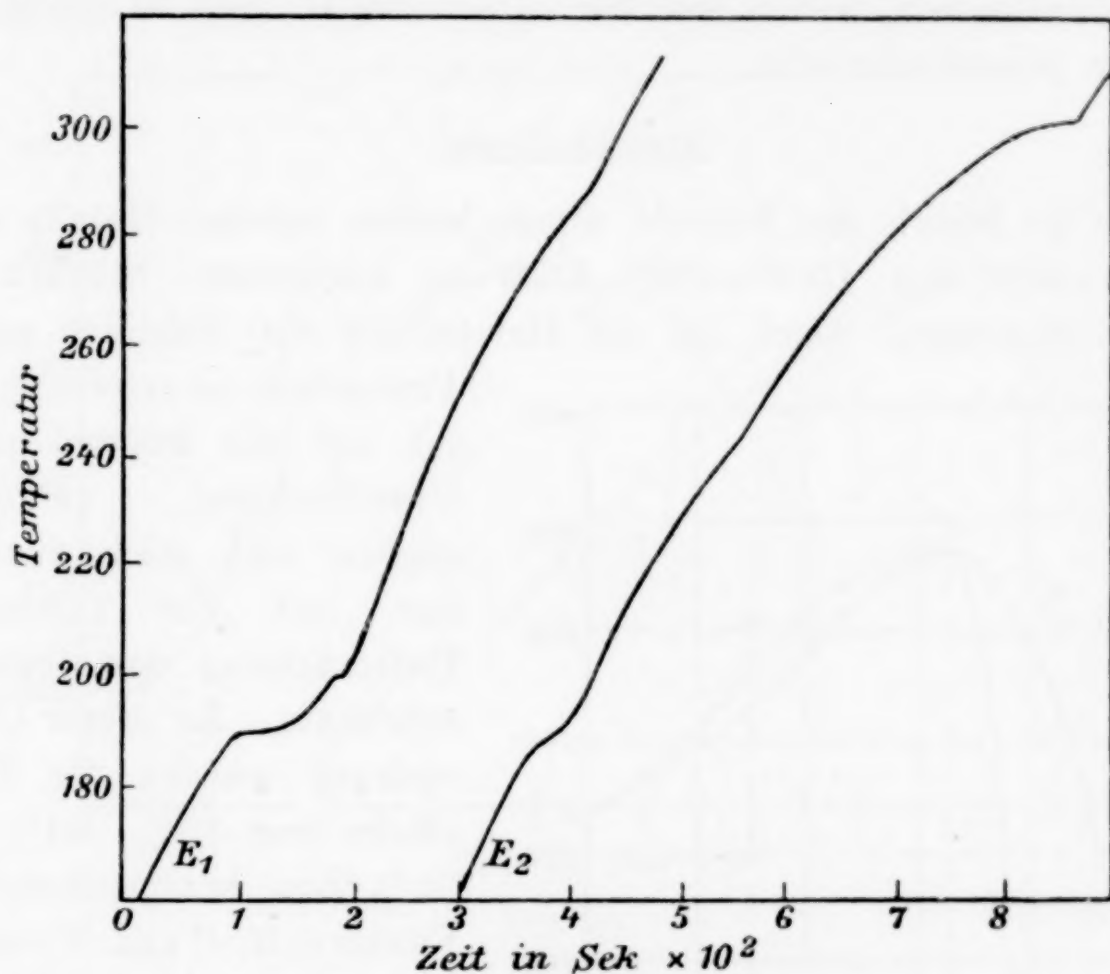


Fig. 23.

Menge Wismut, bei $187\text{--}193^{\circ}$ nur eine schwächere Verzögerung zu sehen, deren Anwesenheit jedenfalls beweist, daß sich bereits im festen Zustande die Krystalle $b\text{--}c$ gebildet haben. Darauf folgt ein undeutliches Schmelzintervall, welches bei ca. 304° , also nahe der Temperatur des Maximums E und des Schmelzpunktes des Thalliums, mit einer deutlichen Verzögerung abschließt.

Die mikroskopische Untersuchung der auf verschiedene Temperaturen erhitzten Preßstücke lehrte, daß beim Zusammenpressen selbst, sofern dasselbe bei Zimmertemperatur stattfindet, eine Bildung von Mischkrystallen nicht vor sich geht. Die Preßstücke enthalten nur reines Wismut und reines Thallium. Mit steigender Temperatur wird der Diffusionsvorgang, der zur Bildung der thallium-

reichen Mischkrystalle $d-e$ und der Mischkrystalle der Verbindung Bi_5Tl_3 $b-c$ führt, außerordentlich beschleunigt. Die Menge dieser beiden Mischkrystallarten hängt von der Zusammensetzung des Preßstückes ab.

Die Erhitzungskurven der zusammengepreßten Konglomerate unterscheiden sich in allen Fällen wesentlich von den Abkühlungskurven, welche man nach ihrer Schmelzung erhält. Erhitzt man nach dieser Schmelzung die Legierungen nochmals, so erhält man Erhitzungskurven, welche mit den Abkühlungskurven in den Hauptpunkten übereinstimmen.

Blei-Thallium.

Es ist leicht, das Feilicht dieser beiden weichen Metalle schon bei Drucken von 1000—2000 Atm. zu kohärenten Stücken zusammenzupressen. Doch ist die Herstellung von Schliffen solcher

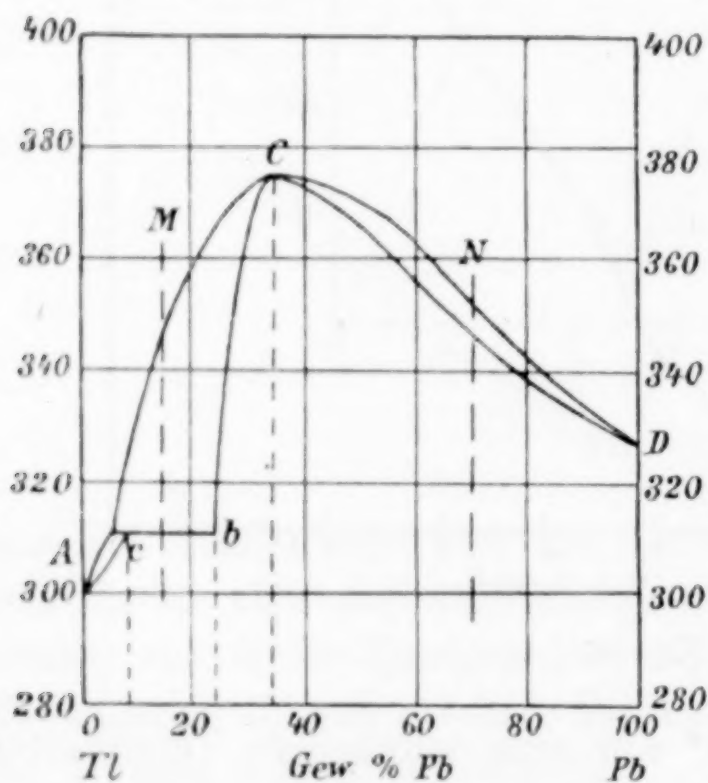


Fig. 24.

Preßstücke so schwierig, daß ich auf die mikroskopische Untersuchung verzichten mußte und mich zunächst nur auf die thermische Untersuchung derselben beschränkte. Zu dieser Untersuchung wurden die Preßstücke mit 15%, 34% und 70% Blei, entsprechend den Punkten M, C und N des Zustandsdiagrammes¹ (Fig. 24) genommen.

Auf der Erhitzungskurve E_1 des Stückes mit 34% Pb, entsprechend dem Punkte C des Zustandsdiagrammes,

(Fig. 25), findet sich die erste Verzögerung bei ca. 230°, entsprechend der Umwandlung des Thalliums im festen Zustande; bei 303°, also bei der Schmelztemperatur des Thalliums, findet sich dann ein Haltepunkt a ; bei dieser Temperatur schmelzen die Thalliumkrystalle. Bis 313° steigt die Temperatur verzögert an, weil die thalliumreichen Mischkrystalle $A-c$ schmelzen. Von 313—328° steigt

¹ K. LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 452. — N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 430.

dann die Temperatur schneller an; bei 328° , nahe vom Schmelzpunkt des Bleies (326°), findet sich wieder eine starke Verzögerung *d*. Es schmelzen hier also das Blei und die bleireichsten Mischkrystalle. Unmittelbar auf diese Verzögerung folgt ein Emporschnellen der Temperatur bis 378° , also ungefähr bis zur Temperatur des Maximums *C*. Offenbar reagiert hier das eben geschmolzene Blei mit der thalliumreichen Schmelze, indem sich die Krystalle der Zusammensetzung *C* bilden. Darauf folgt eine starke Verzögerung bis etwa 384° , bedingt durch die Schmelzung der Krystalle *C*.

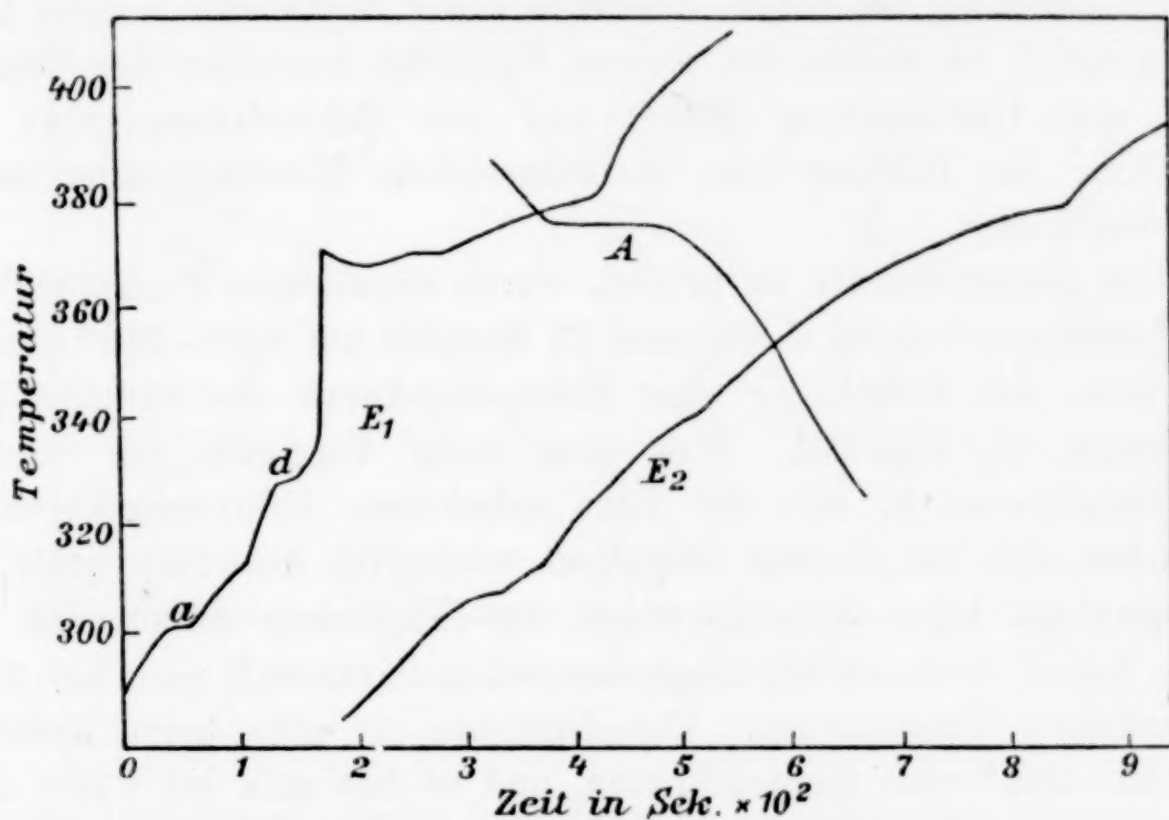


Fig. 25.

Auf der Abkühlungskurve *A* (Fig. 25) ist, wie zu erwarten, nur eine Verzögerung beim Schmelzpunkt der Krystallart *C* bei 378° wahrzunehmen. Die geringen Unterschiede, die zwischen den Temperaturen der von mir gefundenen Verzögerungen und den Angaben von LEWKONJA, und KURNAKOW und STEPANOW, wie z. B. der Temperatur des Maximums *C*, des Schmelzpunktes von *c* u. dgl., bestehen, beruhen vielleicht auf Beimengungen, vielleicht auf Fehlern der Temperaturbestimmung.

Zwischen 303° und 313° wurde auf der Erhitzungskurve *E*₁ (Fig. 25) eine Verzögerung gefunden, die durch Schmelzen der Mischkrystalle der Reihe *A—c* gedeutet wurde. Ob sich diese Mischkrystalle unterhalb oder erst oberhalb der Schmelztemperatur des Thalliums bilden, folgt natürlich aus diesen Beobachtungen nicht. Doch kann man diese Frage durch Vergleich der Zeitdauern bei

der Umwandlung, welche Thallium bei $231\text{--}240^\circ$ erleidet, und bei seiner Schmelztemperatur entscheiden. Nach DOŃSKI¹ und LEVIN² beträgt die Schmelzwärme des Thalliums etwa das Sechsfache seiner Umwandlungswärme. Auf der Erhitzungskurve des Prefsstückes von der Zusammensetzung *C* betrug die Zeitdauer bei der Umwandlung bei 331° 5 Sekunden, die beim Schmelzpunkte des Thalliums nur 8 Sekunden. (Beides auf die Erhitzungsgeschwindigkeit 1 Grad/Sek. reduziert.) Da auch bei den thalliumreichsten Mischkrystallen mit 0.5% Blei kein deutlicher thermischer Effekt der Umwandlung im festen Zustande mehr beobachtet werden kann (LEWKONJA)³, so mußte bei diesem Versuche zwischen der Temperatur der Umwandlung (231°) und der Schmelztemperatur des Thalliums die Bildung von thalliumreichen Mischkrystallen stattgefunden haben.

Um diesen Schlufs zu prüfen, wurde ein anderes Prefsstück von der Zusammensetzung *C* während 12 Stunden auf $230\text{--}260^\circ$ erhitzt, und nach der Abkühlung eine Erhitzungskurve des Stückes aufgenommen (E_2 Fig. 25). Wie man beim Vergleich der vorigen Erhitzungskurve E_1 mit der jetzt erhaltenen Erhitzungskurve E_2 sieht, hat sich die Gestalt derselben wesentlich geändert; statt des Haltepunktes beim Schmelzpunkte des Thalliums findet sich ein etwas höher ($305\text{--}308^\circ$) liegendes Schmelzintervall und bei 312° eine stärkere Verzögerung. Die Diffusion ist also beim Erhitzen auf $230\text{--}260^\circ$ weit fortgeschritten, und es hat sich bei 310° , dem Schmelzpunkte des Mischkrystalls *c*, eine deutliche Verzögerung ausgebildet. Außerdem haben sich aber auch die bleireichen Mischkrystalle in erheblicher Menge gebildet, denn eine Verzögerung, die dem Schmelzpunkt des Bleies entspricht, ist auf der Erhitzungskurve kaum angedeutet; ebenso fehlt auch der plötzliche Temperatursprung, der durch die spontane Bildung der Krystallart *C* bedingt ist, die Verzögerung in der Nähe des Schmelzpunktes der Krystallart *C* ist jedoch eine sehr erhebliche.

Die Untersuchung der Prefsstücke mit 15% und 70% Pb (Punkte *M* und *N* des Zustandsdiagrammes) beweist ebenso, wie die der ersten Prefsstücke, daß krystallisiertes Blei und Thallium bei inniger Berührung ineinander leicht diffundieren, wenn man ihre Temperatur über etwa 200° erhöht. Auf den Erhitzungskurven der

¹ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 207.

² Z. anorg. Chem. 45 (1905), 31.

³ l. c.

unmittelbar vorher zusammengepressten Stücke (E_M und E_N Fig. 26) findet sich die erste Verzögerung beim Schmelzpunkt des Thalliums. Auf der Kurve E_M ist diese Verzögerung von $300-310^\circ$, die dem Schmelzvorgang im Thallium und in den thalliumreichen Mischkrystallen $A-c$ entspricht, stark ausgeprägt. Beim Schmelzpunkte des Bleies ist auf der Kurve E_M keine Richtungsänderung wahrzunehmen. Auf der Kurve E_N ist der Schmelzpunkt des Bleies, entsprechend der größeren Mengen des Bleies, durch eine starke Ver-

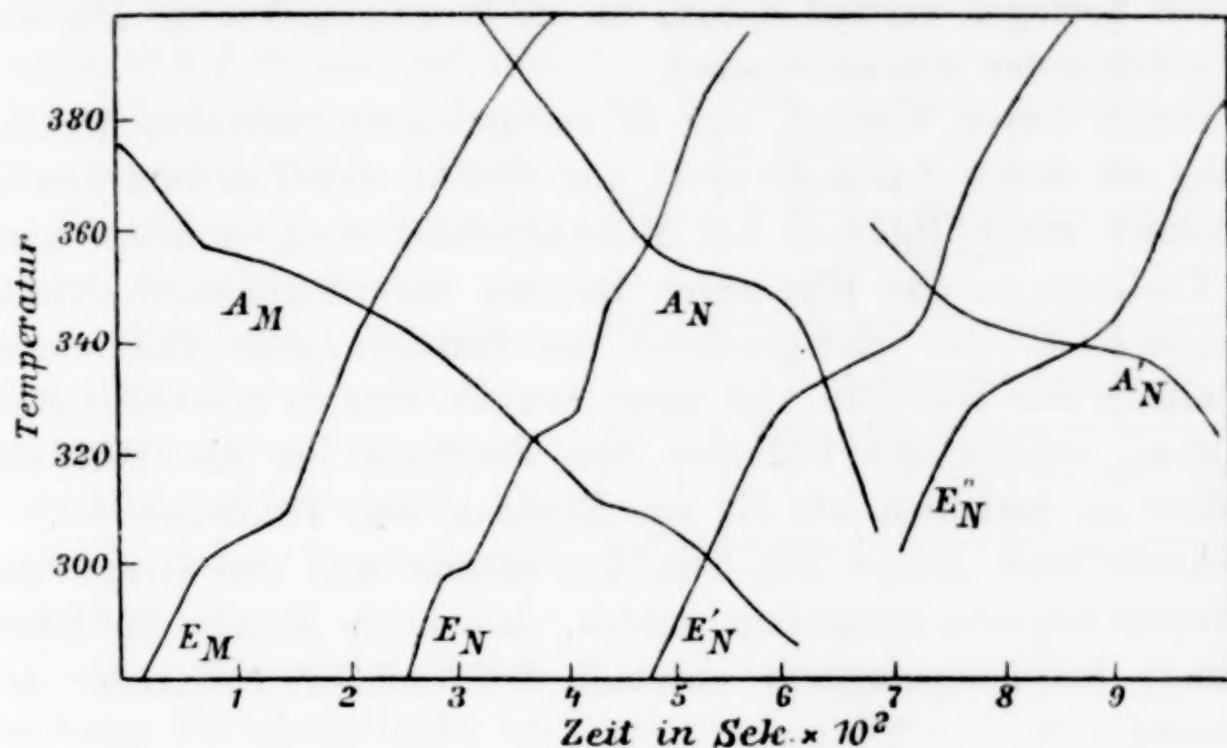


Fig. 26.

zögerung ausgeprägt; dieser folgt dann ein beschleunigter Temperaturanstieg, bedingt durch Krystallisation von höher schmelzenden Mischkrystallen. In beiden Fällen schließt der Schmelzvorgang mit einem undeutlichen Schmelzintervall ab.

Um die Bildung der bleireicheren Mischkrystalle im krystallisierten Zustande unmittelbar nachzuweisen, wurde ein Prefsstück mit 70% Pb (Punkt N) während 7 Stunden auf 260° Grad erhitzt und darauf der thermischen Untersuchung unterworfen.¹ Wie man auf der Erhitzungskurve E'_N (Fig. 26) sieht, liegt jetzt der Beginn des Schmelzintervalles bei 326° , unterhalb dieser Temperatur sind keine thermischen Effekte zu konstatieren; das Schmelzintervall endet bei ca. 350° . Auf der Abkühlungskurve A'_N (Fig. 26) erstreckt sich das Erstarrungsintervall von $345-330^\circ$.

¹ Das Stück war nach der Erhitzung oberflächlich stark oxydiert. Die zu niedrige Temperatur des Erstarrungsintervalles weist auf einen Thalliumabbrand von etwa 5% hin.

E''_N (Fig. 26) ist die Erhitzungskurve desselben Stückes nach der Abkühlung; das Schmelzintervall liegt hier zwischen 330° und 350° .

Da auf der ersten Erhitzungskurve E'_N unterhalb 326° keine thermischen Effekte beobachtet werden, so müssen im erhitzten Stücke weder reines Thallium, noch thalliumreiche Mischkrystalle der Konzentrationen $A-c$ vorhanden gewesen sein, die ganze Menge des Thalliums muß also ins Blei diffundiert sein und sich im Blei ziemlich homogen verteilt haben, da die Erhitzungskurven E'_N und E''_N miteinander übereinstimmen.

Durch diesen Versuch war es nachgewiesen, daß bei der Erhitzung im festen Zustande nicht nur Blei in das Thallium hineindiffundiert unter Bildung der Mischkrystalle $A-c$, sondern auch das Thallium in das Blei unter Bildung der bleireicheren Mischkrystalle $b-C-D$. Entsprechend der Tatsache, daß Thallium in krystallisiertem Blei sich viel mehr löst, als Blei in krystallisiertem Thallium, scheint die Diffusion des Thalliums in das Blei viel schneller zu verlaufen, als die des Bleies in das Thallium.

Auch beim Paare Blei-Thallium konnte also auf Grund der Erhitzungsversuche festgestellt werden, daß beide Metalle im festen Zustande bei Temperaturen oberhalb 200° schnell ineinander diffundieren.

Durch Versuche nach einem anderen Verfahren wird später gezeigt werden, daß diese Diffusion auch bei Zimmertemperatur nachzuweisen ist.

Zinn-Kupfer.

Das von HEYCOCK und NEVILLE¹ aufgestellte Zustandsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen ist in Fig. 27 wiedergegeben. Zinn und Kupfer bilden hiernach offenbar drei Verbindungen. Die zinnreichste Verbindung $CuSn$ bildet sich aus der Verbindung Cu_3Sn und der Schmelze H bei 400° . Die zweite Verbindung Cu_3Sn kann, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, aus den Schmelzen verschiedener Konzentration sich auf verschiedene Weise bilden, entweder durch primäre Ausscheidung aus den Schmelzen zwischen G und H , oder aus den Mischkrystallen von D' bis c , oder schließlich durch Zerfall des Mischkrystalles F in die Verbindung und in die Schmelze G . Die dritte Verbindung Cu_4Sn bildet sich primär aus den Mischkrystallen von x bis D' und sekundär bei der Temperatur

¹ *Phil. Trans. A.* **202** (1903), 1.

der Horizontalen $D'E_2$, indem der Krystall D' mit der Verbindung Cu_3Sn zur Verbindung Cu_4Sn zusammentritt. Praktisch fällt die Zusammensetzung des Mischkrystalles D' mit der Verbindung Cu_4Sn zusammen. In D' müssen sich die beiden Kurven xD' und $D'e$ schneiden. Der Verlauf der Mischungslücke zwischen β und γ im festen Zustande ist von HEYCOCK und NEVILLE nicht bestimmt worden, und die Mischungslücke von ihnen im Zustandsdiagramm nicht eingetragen worden. Sicher festgestellt ist von HEYCOCK u. NEVILLE, daß die Krystallkonglomerate, deren Zusammensetzung CuSn , Cu_3Sn und Cu_4Sn entspricht, unterhalb 225° aus einer einzigen Krystallart bestehen, und daß alle anderen Konglomerate bis auf die Mischkrystalle von 92—100% Cu aus je zwei Krystallarten bestehen.

Die thermische Untersuchung der Pressstücke ergab folgendes. Die geraspelten Metalle wurden im Verhältnis von 65% Cu und 35% Sn gemengt und einem Druck von 4000 Atm. unterworfen. Auf der Erhitzungskurve des Pressstückes fand sich, wie zu erwarten war, eine starke Verzögerung bei $220\text{--}230^\circ$, die entweder dem eutektischen Punkte L oder dem Schmelzpunkte des Zinns entspricht. Die weiteren Vorgänge traten auf der Erhitzungskurve nicht deutlich hervor. Nur das Ende der Schmelzung, welches bei 770° eintrat, war noch zu erkennen. Auch bei den Pressstücken mit 10% und 90% Cu war auf den Erhitzungskurven eine Verzögerung bei $220\text{--}230^\circ$ deutlich zu konstatieren; aber auch hier waren bis auf das Ende der Schmelzung andere deutliche thermische Effekte nicht zu konstatieren.

Die Untersuchung der Struktur ergab folgendes. Auf Fig. 8 Tafel IV ist die Struktur eines kurz vorher zusammengepressten Stückes mit 50% Cu und 50% Sn wiedergegeben. Man sieht darauf das hellere Kupfer und daneben das unmittelbar am Kupfer

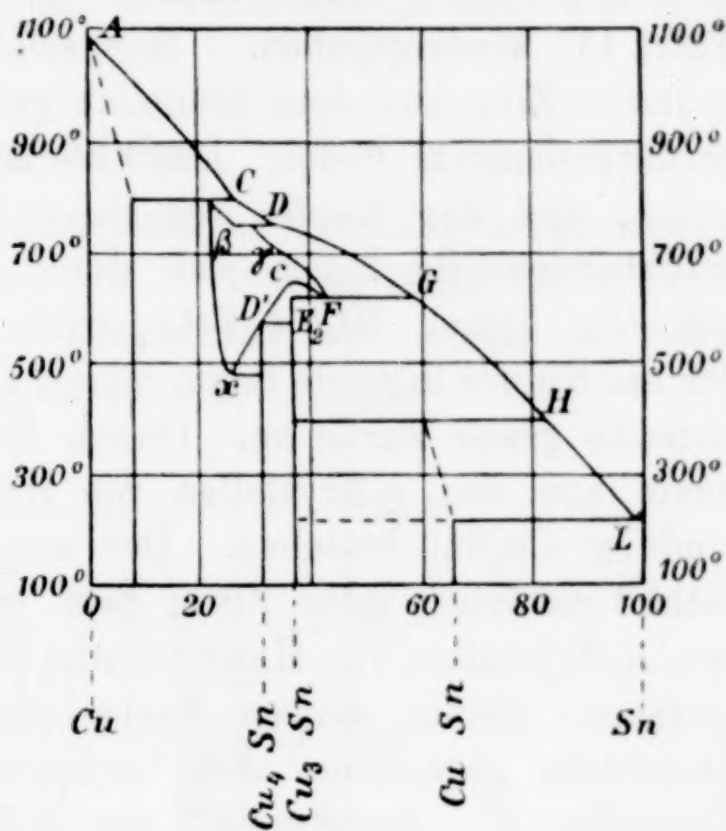


Fig. 27.

liegende dunkel geätzte Zinn. Die Grenze zwischen Zinn und Kupfer ist ganz scharf, und es ist, trotz der starken Vergrößerung (420) zwischen Zinn und Kupfer kein drittes Strukturelement zu sehen. Das Prefsstück besteht also ausschliesslich aus dicht aneinanderliegenden Kupfer- und Zinnkörnern.

Dieses Prefsstück wurde darauf während 16 Stunden auf 200° , also auf eine Temperatur unterhalb des eutektischen Punktes *L* (Fig. 27), erhitzt. Seine Struktur nach der Erhitzung ist in Fig. 9 Tafel IV wiedergegeben. Man sieht, daß zwischen dem dunkel geätzten Zinn und dem bräunlich geätzten Kupfer sich zwei neue Strukturelemente finden. Das Zinn ist von einem weissen Saum umgeben, und das Kupfer von einem hellgrauen Saum. Diese zwei Strukturelemente haben sich durch Diffusion im festen Zustande gebildet. Durch $\text{HCl} + \text{FeCl}_3$ wird keines von ihnen angegriffen; der am Kupfer liegende Saum nimmt an der Luft bald seine charakteristische graue Farbe an. Diesen Eigenschaften nach muß dieser Saum aus den η -Krystallen von HEYCOCK und NEVILLE (der Verbindung Cu_3Sn) bestehen. Der am Zinn sich hinziehende Saum enthält natürlich mehr Zinn; dem entsprechend kann er nur aus den H -Krystallen von HEYCOCK und NEVILLE (der Verbindung CuSn) bestehen. Seiner weissen Farbe und seiner Widerstandsfähigkeit Ätzmitteln gegenüber nach entspricht er auch vollständig den Krystallen *H*. Anwesenheit von δ -Krystallen von HEYCOCK und NEVILLE (der Verbindung Cu_4Sn) konnte auf diesem Schliff nicht konstatiert werden.

Wir sehen, daß auch zwischen Kupfer und Zinn, trotz der bei 200° fast vollständig fehlenden Mischbarkeit im krystallisierten Zustande (nur das Zinn löst sich in Kupfer im Betrage von 8%), bei dieser Temperatur Diffusion stattfindet. Da das Kupfer im krystallisierten Zinn nicht löslich ist, so ist anzunehmen, daß nur das Zinn in das Kupfer hineindiffundiert.¹

Dieselbe Erscheinung müßte natürlich in allen Prefsstücken verschiedener Zusammensetzung beim Erhitzen auf 200° während 16 Stunden eintreten. Im weiteren Verlauf der Erhitzung müßte sich dann das Bild ändern. Man hätte erwarten können, daß sich am Kupfer eine Schicht der Krystalle von Cu_4Sn und der kupfer-

¹ Diese Beobachtungen stimmen mit der Angabe von SPRING, *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 74, überein, daß nach einem 8 stündigen Erhitzen auf 190° an der Berührungsfläche von Zinn und Kupfer nur eine sehr dünne Schicht einer Zinnbronze entstanden ist.

gepressten Stückes mit 50% Cu und 50% Zn ergab folgendes. Auf der Erhitzungskurve fand sich eine Verzögerung beim Schmelzpunkte des Zinks (421°), und eine bei $850-900^{\circ}$, dem Ende der Schmelzung entsprechend. Ausser diesen zwei Verzögerungen waren auf der Erhitzungskurve keine deutlichen thermischen Effekte wahrzunehmen. Da diese Kurve nur eine sehr mangelhafte Aufklärung über die Vorgänge beim Erhitzen des Pressstückes gab, und da zu erwarten war, daß die Erhitzungskurven der Pressstücke anderer Zusammensetzung dasselbe Resultat ergeben würden, verzichtete ich auf die weitere thermische Untersuchung der Pressstücke und wandte mich der mikroskopischen Untersuchung zu.

Fig. 10 Tafel IV stellt die Struktur eines Pressstückes mit 50% Cu und 50% Zn dar. Ausser dem hellen Kupfer und dem dunkel geätzten Zink ist auf dem Schliffe kein Strukturelement zu sehen. Die Grenze zwischen dem Kupfer und dem Zink ist nicht ganz scharf zu sehen; das rührt wohl daher, daß das härtere Kupfer im Relief steht.

Fig. 11 Tafel IV stellt die Struktur desselben Stückes nach einer 20 stündigen Erhitzung auf 400° dar. Die hellen Kupferkörner sind von einem scharf abgegrenzten, dunkelgelb geätzten, breiten Bande umgeben, und erst an dieses grenzt das dunkelgrau geätzte Zink. An der Berührungslinie mit Kupfer ist das gelbe Band dunkler, als an der Berührungslinie mit Zink geätzt. Dieses gelbe Strukturelement hat sich während der Erhitzung gebildet. Seinen Eigenschaften nach entspricht es den Krystallen β des Zustandsdiagrammes.

Fig. 12 Tafel IV stellt dieselbe Struktur bei stärkerer Vergrößerung und bei Anwendung eines anderen Ätzmittels dar. Der größte Teil der dargestellten Fläche besteht aus dem dunkelrot geätzten Kupfer. Am Kupfer liegt der hellere, scharf abgegrenzte gelbe Strukturbestandteil; an diesen grenzt das dunkel geätzte Zink. Auf diesem Bilde ist deutlicher, als auf dem vorhergehenden, zu sehen, daß das Kupfer an der Grenze des gelben Bandes viel heller gefärbt ist, als in seiner Grundmasse. Die Farbe dieses helleren Streifens, der ohne eine deutliche Grenze kontinuierlich in das Kupfer übergeht, entspricht der Farbe der kupferreichen α -Mischkrystalle. Ausser den β -Krystallen haben sich bei der Diffusion also auch α -Mischkrystalle gebildet. Auffallenderweise scheint das weisse Strukturelement γ (die Verbindung Cu_2Zn_3) sich bei der Diffusion nicht gebildet zu haben. Ob sich die zinkreicheren Misch-

krystalle gebildet haben, kann auf Grund der mikroskopischen Beobachtung nicht entschieden werden, da ihre Farbe der Farbe des Zinks recht ähnlich ist, und die Oberfläche des Zinks beim Schleifen stark beschädigt wurde.

Wie man sieht, findet zwischen Kupfer und Zink im festen Zustande in viel bedeutenderem Maße, als zwischen Kupfer und Zinn, Diffusion statt, was sowohl der höheren Erhitzungstemperatur, als auch dem Umstande, daß krystallisiertes Kupfer reichlich Zink und krystallisiertes Zink reichlich Kupfer in sich aufzunehmen vermag, zuzuschreiben ist.¹

Aluminium-Magnesium.

Magnesium bildet mit Aluminium eine Verbindung Al_3Mg_4 ² mit dem Schmelzpunkt 463° (C im Zustandsdiagramm Fig. 29). Diese Verbindung löst im krystallisierten Zustande Aluminium bis zur

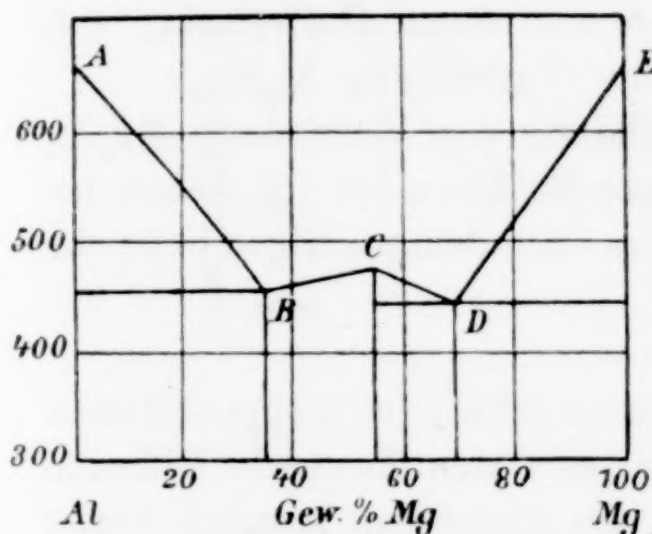


Fig. 29.

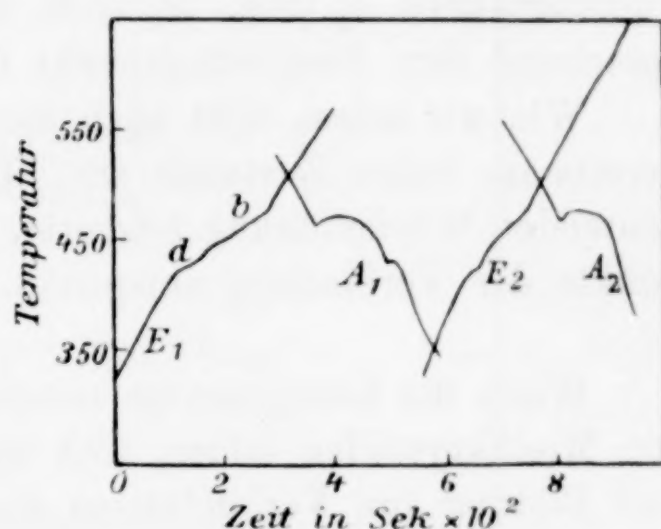


Fig. 30.

Konzentration des Punktes B auf, während weder krystallisiertes Aluminium, noch Magnesium merkliche Mengen von Magnesium oder Aluminium aufnehmen.

Auf der Erhitzungskurve eines Preßstückes mit 54% Mg, entsprechend der Verbindung Mg_4Al_3 (E_1 Fig. 30), findet sich eine deut-

¹ Die Diffusion von Zink in das Kupfer bei 400° hat bereits SPRING, *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 74, durch Analyse nachgewiesen. Nach einer Erhitzung von 6—8 Stunden auf 400° war das Zink auf 1.8 cm in das Kupfer eingedrungen. Entsprechend dieser Angabe von SPRING muß angenommen werden, daß auch in dem oben beschriebenen auf 400° erhitzten Preßstücke die ganzen Kupferkörner zinkhaltig sind. Wegen der geringen Zinkkonzentration und wegen der Ähnlichkeit der α -Mischkrystalle mit Kupfer kann aber dieser Zinkgehalt auf mikroskopischem Wege nicht nachgewiesen werden.

² GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 225.

liche Verzögerung d bei 437° , also nahe beim eutektischen Punkte D (440°). Eine zweite Verzögerung b tritt bei 447° , in der Nähe der Temperatur von B (452°) ein, und erstreckt sich in Gestalt eines Schmelzintervalles bis ca. 460° . Aus dem Auftreten dieser Verzögerungen muß geschlossen werden, daß bereits im festen Zustande, unterhalb der Temperatur 437° , sich merkliche Mengen der Verbindung Al_3Mg_4 oder ihrer Mischkrystalle $B-C$ gebildet haben. Bei 500° wurde die Erhitzung unterbrochen, und eine Abkühlungskurve aufgenommen (A_1 Fig. 30). Auf dieser findet sich ein nach einer Unterkühlung sich ausbildendes Erstarrungsintervall von 459° an und ein kleinerer eutektischer Haltepunkt bei 438° . Das beweist, daß bis 500° sich nur ein Teil des Magnesiums und Aluminiums verbunden hat. Dementprechend findet sich auf der darauf aufgenommenen Erhitzungskurve E_2 (Fig. 30) desselben Stückes ein undeutliches Auflösungsintervall bis etwa 600° . Auf der zweiten Abkühlungskurve A_2 (Fig. 30) sieht man nur einen Haltepunkt, entsprechend dem Erstarrungspunkt C der Verbindung Al_3Mg_4 .

Wie wir sehen, tritt auch die Bildung der Verbindung Mg_4Al_3 bereits im festen Zustande ein. Diese Reaktion ist von keiner bedeutenden Wärmetönung begleitet, was auch dem niedrigen Schmelzpunkte der Verbindung entspricht.

Wenn die Komponenten miteinander eine oder mehrere Reihen von Mischkrystallen bilden, tritt stets im festen Zustande Diffusion und Bildung von Verbindungen ein. Da dieser Fall ziemlich häufig vorkommt, so war es leicht, zur Untersuchung geeignete Paare zu finden, und die Diffusion sowohl thermisch, als auch mikroskopisch zu verfolgen. Letzteres wurde besonders durch die Existenz von Mischungslücken, welche das Auftreten scharf abgegrenzter Strukturelemente ermöglichte, erleichtert.

Es scheint, daß die Diffusion im allgemeinen um so leichter verläuft, je geringer die Mischungslücken sind, und daß sie bei sehr großen Mischungslücken, wie bei Kupfer-Zinn, beinahe stockt.

Nachweis der Diffusion durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Es ist bekannt,¹ daß die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen, welche aus Krystallen der beiden Komponenten bestehen,

¹ LE CHATELIER, Contribution à l'étude des alliages 1901, p. 441. — GUERTLER, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 397.

sich annähernd nach der Mischungsregel aus den Leitfähigkeiten der Komponenten berechnen läßt. Die Leitfähigkeit von Mischkrystallen liegt dagegen immer weit unterhalb des auf diese Weise aus den Leitfähigkeiten der Komponenten berechneten Wertes. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Prefsstücken könnte man hierauf gründend die Bildung von Mischkrystallen nachweisen.

Aus den unter einem Druck von ca. 4000 Atm. erhaltenen Prefsstücken, bestehend aus 48 % Tl und 52 % Pb wurde ein Draht geprefst. Der so erhaltene Draht wurde dann durch ein Zieheisen

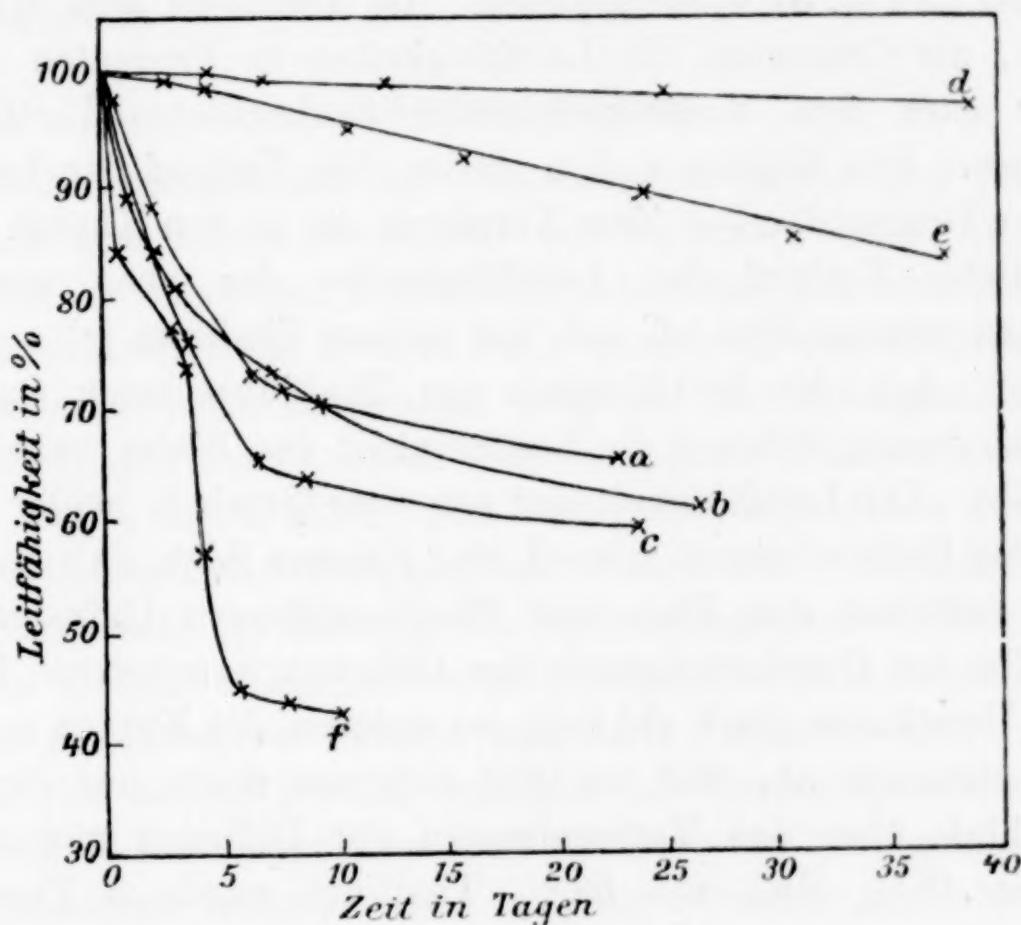


Fig. 31.

gezogen; darauf wurde sein Durchmesser an 10 Stellen genau gemessen, seine Länge bestimmt, und in gewissen Zeitintervallen sein Widerstand mittels der WHEATSTONESchen Anordnung gemessen. Um die Wirkung von Wasserdampf auf die zu untersuchenden Thallium-Bleidrähte zu verringern, wurden die Drähte durch Korken in ein mit Petroleum und Chlorcalcium gefülltes Fläschchen geführt.

Die Leitfähigkeit eines aus zusammengeprefstem Feilicht von reinem Thallium hergestellten Drahtes war $4.97 \cdot 10^4$,¹ die eines ebenso bereiteten Bleidrahtes $4.90 \cdot 10^4$.² Nach der Mischungsregel

¹ Die Leitfähigkeit von geschmolzenem Thallium ist $5.5 \cdot 10^4$. Die Differenz beider Werte ist auf die oberflächliche Oxydation des Feilichtes zurückzuführen.

² Die Leitfähigkeit von geschmolzenem Blei ist $4.89 \cdot 10^4$.

berechnet sich daraus die Leitfähigkeit des Gemenges mit 48 % Thallium und 52 % Blei zu $4.93 \cdot 10^4$. Die Leitfähigkeit des unmittelbar vorher bereiteten Drahtes von dieser Zusammensetzung betrug $4.89 \cdot 10^4$, das heisst, sie stimmte mit der berechneten Leitfähigkeit überein. Das beweist, daß der Draht unmittelbar nach dem Zusammenpressen ausschliesslich aus Blei- und Thalliumstückchen bestand. Der hohe Druck an sich und das Fließen bei hohem Druck hatte also keine merkliche Diffusion veranlaßt. Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit der Thallium-Bleidrähte dieser Zusammensetzung ist in Fig. 31 wiedergegeben. Als Abszissen sind die Zeiten in Tagen, als Ordinaten die Leitfähigkeiten in Prozenten der unmittelbar nach dem Zusammenpressen beobachteten Leitfähigkeit aufgetragen. Die Kurven *a*, *b*, *c* stellen den Verlauf der Leitfähigkeit dieser Drähte dar. — Zum Vergleich ist in den Kurven *d* und *e* der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeiten der oben erwähnten Drähte aus reinem Blei (*d*) und aus reinem Thallium (*e*) angeführt. Man sieht, daß die Leitfähigkeit des Thalliums durch Oxydation langsam abnimmt, während die Leitfähigkeit des Bleies nahezu konstant bleibt. Die Leitfähigkeit der aus dem Gemisch beider Metalle bestehender Drähte nimmt schnell ab. Hieraus folgt, daß in diesen Drähten zwischen den Blei- und Thalliumkörnern Diffusion stattfindet. Da die Geschwindigkeit der Diffusion von schwer kontrollierbaren Umständen stark abhängt, so weichen die Kurven *a*, *b* und *c* stark voneinander ab, und es läßt sich aus ihnen nur der qualitative Schluss über das Vorhandensein der Diffusion ziehen. Ein Draht mit 48 % Blei und 52 % Thallium wurde 5 Tage nach seiner Bereitung längere Zeit (im ganzen 16 Stunden) auf 160° erhitzt. Die Kurve *f* stellt den Verlauf der Leitfähigkeit dieses Drahtes in Abhängigkeit von der Zeit dar. Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit beim Erhitzen zuerst sehr schnell (in 1 Stunde um 19 %) und dann immer langsamer ab. Diese schnelle Abnahme der Leitfähigkeit entspricht der grossen Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle ineinander bei höheren Temperaturen. — Um bei diesem Drahte den Einfluss der Oxydation abzuschätzen, wurde die Oberfläche des Drahtes gereinigt, der Draht noch einmal durchs Zieheisen gezogen und seine Leitfähigkeit bestimmt. Sie betrug $2.49 \cdot 10^4$, während sie vor der Reinigung gleich $2.03 \cdot 10^4$ gewesen war (beides bezogen auf Einheit des Durchmesser). Durch Oxydation hatte die Leitfähigkeit also um 25 % abgenommen. — Dieser Draht ist während der Erhitzung besonders stark oxydiert worden; bei den

anderen Drähten (Kurven *a*, *b*, *c*) wird die Abnahme der Leitfähigkeit durch Oxydation jedenfalls geringer, als beim reinen Thallium (Kurve *d*) gewesen sein.

Durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kann also die Diffusion zwischen zwei Metallen nachgewiesen werden. Da durch Aufnahme sehr geringer Mengen eines anderen Metalles die Leitfähigkeit eines Metalles schon sehr stark herabgesetzt wird, so muß die elektrische Leitfähigkeit ein viel empfindlicheres Reagens auf Diffusion sein, als die Struktur der Schliffe und die Gestalt der Erhitzungskurven.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende:

Nach dem Zusammenpressen des Feilichtes zweier Metalle bestehen die so erhaltenen Prefsstücke ausschließlich aus den Körnern der beiden Metalle; in keinem Falle konnte in einem Prefsstück die Anwesenheit von Mischkrystallen oder von Verbindungen konstatiert werden. Dieses wurde durch mikroskopische Untersuchung an den Paaren ZnCd, AgCu, BiTl, SnCu und ZnCu und durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit am Paare PbTl festgestellt. Der Druck kann also die Bildung von Verbindungen oder Mischkrystallen zwischen zwei Metallen im festen Zustande nicht herbeiführen. Der Einfluß des Druckes besteht nur darin, daß er eine innige Berührung der beiden Metalle ermöglicht. Dementsprechend weichen die durch Zusammenpressen der zerkleinerten und gemischten Metalle erhaltenen Konglomerate in ihrer Struktur und ihren Eigenschaften von den aus dem Schmelzfluß gewonnenen Legierungen derselben Gesamtzusammensetzung in allen Fällen, wo aus den Schmelzen Mischkrystalle oder Verbindungen krystallisieren, sehr wesentlich ab. Nur wenn die zusammengeschmolzenen Legierungen auch aus den Krystallen beider Komponenten bestehen, existiert zwischen der Struktur dieser Legierungen und der der Prefsstücke kein prinzipieller Unterschied.

Wenn die beiden Metalle miteinander Verbindungen eingehen können, aber keine Mischkrystalle bilden, kann meistens die Bildung der Verbindung in merklichen Mengen schon im festen Zustande konstatiert werden. Dieses wurde bei den Metallpaaren Mg-Pb, Mg-Sn, Mg-Zn, Mg-Sb nachgewiesen. — Wenn man annimmt, daß die Verbindung sich auf der ganzen Berührungsfläche der Metalle bildet, so müssen die beiden Metalle durch eine molekulare Schicht

der Verbindung voneinander getrennt sein. Die weitere Bildung der Verbindung kann dann nur eintreten, wenn die Moleküle der Metalle durch die Schicht der Verbindung durchzudringen vermögen. Die Bildung der Verbindung in merklichen Mengen zeugt in diesem Falle von einer gewissen Permeabilität der Verbindung für die Komponenten, auch wenn sie mit der Verbindung praktisch keine Mischkrystalle bilden. Jedoch erfolgt in diesem Falle die Bildung der Verbindung ungleich langsamer, als in dem Falle, daß Mischkrystalle gebildet werden. Bilden die Metalle Mischkrystalle, so tritt zwischen den Metallen im festen Zustande stets Diffusion ein, die bei einigen Metallpaaren, wie z. B. Bi-Tl und Pb-Tl schon bei Zimmertemperatur mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit erfolgt. Mit steigender Temperatur wächst sie schnell an. Bei Bi-Tl war sie bei 120° etwa 1000—2000 mal so groß, wie bei Zimmertemperatur. — Mit fortschreitender Diffusion nähert sich der Zustand des Pressstückes allmählich dem Gleichgewichtszustande. Durch genügend lange Erhitzung des Pressstückes im festen Zustande kann seine Struktur mit der Struktur der entsprechenden zusammengeschmolzenen Legierung identisch werden.

Wenn die Metalle außer Mischkrystallen auch Verbindungen bilden, so wird durch die Löslichkeit im krystallisierten Zustande auch die Bildung der Verbindungen erleichtert und beschleunigt.

Durch die Struktur der Pressstücke sind auch die bei ihrem Erhitzen sich abspielenden Prozesse und damit die Gestalt der Erhitzungskurven in der Hauptsache bestimmt. Ähnlich wie bei der Untersuchung von zusammengeschmolzenen Legierungen die thermischen und metallographischen Methoden sich gegenseitig stützen und kontrollieren, so kann man auch in diesem Falle durch Aufnahme von Erhitzungskurven die Resultate der mikroskopischen Untersuchung prüfen und erweitern. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Pressstücken und den zusammengeschmolzenen Legierungen besteht darin, daß die Vorgänge in den Pressstücken irreversibel sind. Deshalb kann man bei demselben Stück nicht zweimal dieselbe Erhitzungskurve erhalten. — Außer von der Struktur des Pressstückes sind die Vorgänge bei der Erhitzung in gewissem Grade auch von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. — In dem Falle, wo die Metalle weder Verbindungen, noch Mischkrystalle miteinander bilden, bestehen zwischen den Erhitzungskurven der Pressstücke und der zusammengeschmolzenen Legierungen nur geringe Unterschiede.

Sehr groß ist dagegen dieser Unterschied in dem Falle, wo die Metalle wohl Verbindungen, aber keine Mischkrystalle bilden können. Auf den Erhitzungskurven solcher Preßstücke findet sich in diesem Falle eine geringe Verzögerung bei der Temperatur des tiefsten nonvarianten Systems Komponente—Verbindung—Schmelze. Aus dem Auftreten einer Verzögerung bei dieser Temperatur muß geschlossen werden, daß die Verbindung sich schon vorher, d. h. im festen Zustande, gebildet hat. Wenn sie sich nicht gebildet haben würde, so könnte man bei tieferen Temperaturen einen nicht stabilen eutektischen Punkt, entsprechend dem System: Krystalle der beiden Komponenten und ihre gegenseitige gesättigte Schmelze, erwarten. Solch ein Punkt ist jedoch in keinem Falle beobachtet worden. Der Verlauf der Kurven bei höheren Temperaturen weist Temperaturursprünge auf, welche von explosionsartigen Ausbrüchen der Reaktion zwischen den Metallen herrühren. In einem Falle, bei besonders starker Wärmetönung der Reaktion (nämlich bei Magnesium-Antimon), konnte ihr Verlauf schon im festen Zustande, weit unterhalb des tiefsten eutektischen Punktes, verfolgt werden.

Die Erhitzungskurven der Preßstücke von Metallen, welche miteinander Mischkrystalle bilden, unterscheiden sich von den Erhitzungskurven der geschmolzenen Legierungen derselben Zusammensetzung in der Regel ebenfalls wesentlich, weisen aber stets darauf hin, daß bereits im festen Zustande zwischen den Metallen Diffusion stattgefunden hat. Ihre Gestalt hängt stark von der Vorgeschichte des Preßstückes ab, d. h. davon, wie lange und bei welchen Temperaturen es vorher gehalten worden ist, und wie weit dementsprechend die Diffusion im Preßstück vorgeschritten ist; in je höherem Grade letzteres der Fall ist, um so mehr nähert sich die Erhitzungskurve ihrer Gestalt nach der Erhitzungskurve einer aus der Schmelze gewonnenen Legierung von derselben Zusammensetzung.

Außer nach diesen zwei Methoden — der thermischen und mikroskopischen — wurde versucht, die Diffusion durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit zu verfolgen. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Thallium und Blei Diffusion stattfindet.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. G. TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1909.

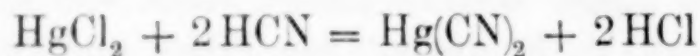
Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen.

Von

H. MORAWITZ.

Unter obiger Überschrift würdigt in dieser Zeitschrift¹ L. W. ANDREWS meine Veröffentlichung² über den gleichen Gegenstand einer Kritik, die ich nicht unwidersprochen lassen kann. — Zum besseren Verständnis muß ich zunächst noch einmal kurz das Verfahren von ANDREWS³ zur Titration von Mercurichlorid dem meinigen gegenüberstellen.

ANDREWS setzt zu einer neutralen Mercurichloridlösung Cyanwasserstoffsäure in kleinem Überschuß und bestimmt nach halbstündigem Stehenlassen die nach der Formel:



gebildete Chlorwasserstoffsäure mit Kalilauge unter Verwendung von p-Nitrophenol als Indicator. — Mein Verfahren besteht darin, daß eine mit einer bekannten kleinen Menge HCl angesäuerte Lösung von HgCl_2 mit KCN gleichfalls mit p-Nitrophenol als Indicator direkt und ohne Zeitverlust titriert wird.

Ich hatte in meiner Veröffentlichung erwähnt, daß ich nach dem Verfahren von ANDREWS keinen scharfen Umschlag bekommen konnte, was ich auf die durch den Blausäureüberschuß mögliche Bildung von $\text{H}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ schob. (Nicht $\text{H}_2\text{Hg}(\text{CN})_2$, wie ANDREWS schreibt.) Es handelte sich bei meinen Analysen um die Bestimmung von Quecksilberkonzentrationen, die zwischen $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{1000}$ mol.

¹ 62 (1909), 171.

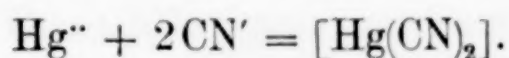
² Z. anorg. Chem. 60 (1908), 456.

³ Amer. Chem. Journ. 30 (1903), 187.

hätten variieren können, so daß ich gar nicht in der Lage war, den vorteilhaften (kleinen) Überschufs von HCN anzuwenden. (Meine Methode sollte auch nur dem Zwecke dienen, unbekannte Mengen von HgCl_2 schnell, bequem und genau zu bestimmen).

Nun bezweifelt ANDREWS allerdings nicht die Exaktheit meiner Methode, aber er stellt die Sache so hin, als wäre sie nur eine unzweckmäßige Modifikation seiner eigenen. Daß dem nicht so ist, ersieht man schon aus der bloßen Gegenüberstellung der beiden Verfahren. Bei meinem Verfahren entsteht gerade die dem HgCl_2 äquivalente Menge von HCN, die sofort, wie der Versuch lehrt, mit HgCl_2 zu $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zusammentritt. Es ist daher kein Überschufs von HCN vorhanden, und ich brauche nicht einmal ungefähr zu wissen, wieviel HgCl_2 ich vor mir habe; hierin aber sehe ich den Vorzug meiner Methode vor der des Herrn ANDREWS. Ich kann mir gar nicht denken, daß jemand auf die Idee kommen wird, meine Methode sei nur eine „Verbesserung“ der anderen; man wird ihr vielmehr die „Originalität“ nicht absprechen können. Wenn es aber schon eine Verbesserung sein soll, so ist es eine solche des Verfahrens von RUPP.¹ (So weit ich über den Gegenstand orientiert bin, stammt die erste Bestimmungsmethode von HgCl_2 mit KCN von HANNAY.²)

Auf einige Punkte der Kritik muß ich noch näher eingehen. Ich habe an keiner Stelle meiner Abhandlung behauptet, daß ich p-Nitrophenol als Katalysator ansehe, sondern das Wasserstoffion. Ich habe auch klar und deutlich geschrieben, welche Reaktion beschleunigt werden soll, nämlich:



Wie die Katalyse zustande kommt, und warum die bei der Methode von ANDREWS gebildete viel größere Menge von HCl nicht viel stärker katalysiert als die von mir zugesetzte kleine Menge, will ich zu erklären suchen. Die fertige Cyanwasserstoffsäure kann sehr wohl polymerisiert sein, so daß die Reaktion mit Mercurichlorid trotz der sich bildenden großen Menge HCl langsam verläuft, während die durch den „Katalysator“ im Moment der Reaktion freigesetzte Cyanwasserstoffsäure es wahrscheinlich nicht ist. Es ist aber ebenso gut möglich, daß sich aus KCN und HCl zunächst

¹ Chem. Ztg. 32 (1908), 1078.

² Chem. Soc. Journ. [2] 11 (1873), 565.

H — N = C bildet, und daß $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nach $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{N} = \text{C} \\ \text{N} = \text{C} \end{smallmatrix}$ konstituiert ist.

Die Katalyse ist also sehr wohl denkbar; ich halte es aber für überflüssig, die Beschreibung einer guten analytischen Methode mit unbeweisbaren Hypothesen zu belasten. (Übrigens scheinen die Verhältnisse bei der Bildung von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ziemlich kompliziert zu liegen, und es würde einer eingehenden Untersuchung bedürfen, um sie klarzulegen.) — Wie Herr ANDREWS endlich aus meiner Arbeit herauslesen konnte, daß ich HCl mit KCN zu titrieren vorschlage, worin er die „Originalität“ meines Verfahrens vermutet, ist mir vollkommen unbegreiflich.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, 22. April 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1909.

Revision des Atomgewichtes von Chrom.

I. Mitteilung: Die Analyse von Silberchromat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER, ED. MUELLER und MURRAY ARNOLD HINES.¹

Einleitung.

Die folgende Tabelle² enthält die Resultate der Untersuchungen über das Atomgewicht des Chroms seit der Zeit von BERZELIUS, berechnet unter Anwendung der neuen Atomgewichtsverhältnisse auf der Basis von Silber (107.88) und Sauerstoff (16.000).³

(S. Tabelle, S. 314.)

Der von der Internationalen Atomgewichtskommission gewählte Wert, 52.1, der hauptsächlich auf die neueren Bestimmungen basiert ist, scheint — mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{10}$ -Einheit — dem wahren Werte ziemlich nahe zu liegen.

Bereits wiederholt ist — besonders in diesem Laboratorium — gezeigt worden, daß die meisten früheren Untersuchungen über Atomgewichte durch Vernachlässigung gewisser fundamentaler Vorsichtsmaßregeln entstellt sind. Unvollständige Trocknung der festen Stoffe ist die Ursache mangelnder Übereinstimmung und sonstiger Fehler. Die Vernachlässigung der Löslichkeit der Niederschläge sowie die Anwendung zu konzentrierter Lösungen bei der Fällung, wodurch merkliche Inklusion und Okklusion bedingt wird, haben ohne Zweifel viele gravimetrische Verfahren beeinflusst. Die volu-

¹ Aus den Proc. Amer. Acad. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL Berlin.

² CLARKE, A Recalculation of the Atomic Weights Misc. Coll. 1897.

³ Die folgenden Atomgewichte sind bei der Berechnung der älteren Werte verwendet worden: Ag = 107.88; Cl = 35.457; Pb = 207.09; N = 14.01; Ba = 137.37; S = 32.07; H = 1.0008; K = 39.095; As = 74.96; J = 126.92. Die Werte von RAWSON und MEINECKE sind auf das Vakuum reduziert; die anderen sind in dieser Beziehung nicht korrigiert.

Jahr	Autor	Bestimmtes Verhältniss	Atomgewicht
1818	Berzelius ¹	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{PbCrO}_4$	55.95
1844	Peligo ²	$\text{CrCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	52.33
		$2 \text{CrCl}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	51.58
		$4 \text{AgCl} : \text{Cr}_2\text{O}_3$	51.61
1846	Berzelius ³	$\text{BaCrO}_4 : \text{BaSO}_4$	54.5
1846	Berlin ⁴	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : 2 \text{AgCl}$	52.65
		$2 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.41
		$\text{Cr}_2\text{O}_3 : 4 \text{AgCl}$	52.46
		$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 2 \text{AgCl}$	52.11
		$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.34
1848	Moberg ⁵	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	53.42
		$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O} : \text{Cr}_2\text{O}_3$	53.46
1850	Lefort ⁶	$\text{BaCrO}_4 : \text{BaSO}_4$	53.04
1853	Wildenstein ⁷	$\text{BaCl}_2 : \text{BaCrO}_4$	53.56
1855	Kessler ⁸	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{KClO}_3$	52.23
1861	Kessler ⁹	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{KClO}_3$	52.32
		$2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 3 \text{As}_2\text{O}_3$	51.92
1861	Siewert ¹⁰	$\text{CrCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	52.05
		$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 2 \text{AgCl}$	52.14
		$\text{Cr}_2\text{O}_3 : 2 \text{AgCl}$	52.04
		$\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	52.05
1884	Baubigny ¹¹	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.13
1889	Rawson ¹²	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.09
1890	Meineke ¹³	$(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.11
		$2 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.10
		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : 2 \text{AgCl}$	52.03
		$4 \text{AgCl} : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.14
		$2 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.27
		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 : 2 \text{AgCl}$	51.62
		$4 \text{AgCl} : \text{Cr}_2\text{O}_3$	52.14
		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : 3 \text{J}$	52.41
		$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 : 3 \text{J}$	52.05
		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{KHJO}_3$	52.14
		$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{KHJO}_3$	52.13

¹ Pogg. Ann. 8 (1826), 22.

² Ann. Chim. Phys. [3] 12 (1844), 530.

³ Berzelius' Jahresber. 25 (1846), 46.

⁴ Journ. prakt. Chem. 37, 509; 38 (1846), 149.

⁵ Journ. prakt. Chem. 43 (1848), 114.

⁶ Journ. prakt. Chem. 51 (1850), 261.

⁷ Journ. prakt. Chem. 59 (1853), 27.

⁸ Pogg. Ann. 95 (1855), 208.

⁹ Pogg. Ann. 113 (1861), 137.

¹⁰ Zeitg. ges. Naturwiss. 17 (1861), 530.

¹¹ Compt. rend. 98 (1884), 146.

¹² J. Chem. Soc. 55 (1889), 213.

¹³ Lieb. Ann. 261 (1890), 339.

metrischen Verfahren sind gestört worden durch ungenau eingestellte Maßflüssigkeiten, sowie die Schwierigkeiten, die sich bei der genauen Messung großer Lösungsvolumina ergeben.

Bei der Besprechung des Einflusses der genannten Fehlerquellen im einzelnen auf die verschiedenen Untersuchungen kann im besten Falle nur die Natur der Schwierigkeiten aufgezeigt werden; in der Regel ist es nicht möglich, ohne Wiederholung der Versuche die Größe der Fehler festzustellen. Es sind deswegen in der vorliegenden Abhandlung nur diejenigen Punkte aus früheren Untersuchungen herangezogen worden, die der experimentellen Prüfung unterworfen worden sind. Die Unsicherheit der meisten früheren Bestimmungen ergibt sich deutlich aus der mangelnden Übereinstimmung der einzelnen Analysen in jeder Reihe, sowie der verschiedenen Reihen untereinander.

Die Wahl der Methode für diese Untersuchung wurde durch verschiedene Überlegungen beeinflusst. Zunächst muß die zu analysierende Substanz eine bestimmte Zusammensetzung haben und muß sich entweder schmelzen lassen oder doch wenigstens auf so hohe Temperatur erhitzt werden können, daß vollständige Vertreibung der Feuchtigkeit gesichert ist. Da zweitens das Chrom kaum in zufriedenstellender Weise analytisch zu behandeln ist, so muß irgend ein anderes Element analytisch bestimmt werden. Die Halogenverbindungen, die vielfach — besonders in diesem Laboratorium — mit bestem Erfolge für die Bestimmung von Atomgewichten zur Anwendung gekommen sind, erweisen sich beim Chrom als wenig geeignet wegen der Schwierigkeit, die Halogene durch Silbernitrat vollständig auszufällen. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände schienen die Silberchromate am meisten Aussicht auf Erfolg zu versprechen, weil ihr Silbergehalt leicht festzustellen ist. Allerdings erfordert dies Verfahren für die Bestimmung des Verhältnisses des Atomgewichtes von Chrom zu dem von Silber oder Sauerstoff die Kenntnis des genauen Verhältnisses der genauen Atomgewichte von Silber und Sauerstoff, die bisher noch fehlt. Wenn jedoch der Prozentgehalt an Silber in diesen Verbindungen bekannt ist, so können die analytischen Daten später jederzeit für die Berechnung des Atomgewichtes von Chrom benutzt werden. Da außerdem der jetzt angenommene Wert für das Atomgewicht von Chrom hauptsächlich auf der Analyse von Silberchromat beruht, so schien eine Untersuchung dieses Salzes mit den neuesten Methoden interessante Resultate zu versprechen; sie wurde deswegen zuerst

aufgenommen. In der folgenden Mitteilung wird die Beschreibung der Analyse von Silberbichromat gegeben.

Reinigung der Materialien.

Wasser. — Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal frisch destilliert, einmal mit alkalischem Permanganat und einmal mit verdünnter Schwefelsäure; bei beiden Destillationen kamen Zinnkühler zur Anwendung. Kork- oder Gummiverbindungen waren nicht erforderlich.

Silbernitrat. — Die Darstellung von reinem neutralen Silbernitrat für die Fällung von Silberchromat folgte den Erfahrungen, die man bei früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium gemacht hatte. Eine große Menge verschiedenartiger Silberrückstände wurde durch Zinkstücke in schwachsaurer Lösung zu metallischem Silber reduziert. Nachdem letzteres mit Wasser ausgewaschen war bis kein Halogen mehr vorhanden war, löste man es in Salpetersäure und filtrierte die Lösung. Aus dieser fällte man nach dem Verdünnen durch Salzsäure Silberchlorid, welches sorgfältig ausgewaschen wurde. Aus dem Silberchlorid erhielt man wieder metallisches Silber durch Reduktion mit Rohrzucker in stark alkalischer Lösung. Das Metall wurde, nachdem es durch Waschen vollständig von Chlorid befreit war, in einem Jenaer Glaskolben in Salpetersäure gelöst. Durch Reduktion mit Ammoniumformiat — aus destillierter Ameisensäure und frisch destilliertem Ammoniak — erhielt man das Silber wieder in Metallform. Die schönen Krystalle wurden sodann in reinsten Salpetersäure gelöst und das Nitrat nach Konzentration der Lösung viermal aus reinstem Wasser in Platin umkrystallisiert, bis es säurefrei war. Bei diesen Krystallisationen sowie bei allen anderen fand die Trocknung in einer Zentrifuge unter Anwendung von Platintrichtern als Körben statt,¹ um die Krystalle vollständig von der Mutterlauge zu befreien; die letztere wurde immer verworfen.

Chlorwasserstoffsäure. — Chlorwasserstoffsäure wurde hergestellt durch Destillation der käuflichen chemisch-reinen Säure des Handels nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser.

Bromwasserstoffsäure. — Die Verfahren zur Darstellung von reinem Brom sind neuerdings von dem einen von uns² ge-

¹ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 110.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 204.

prüft worden; hier wurden die als zweckmässig erkannten Verfahren angewandt. Eine beträchtliche Menge Bromwasserstoffsäure wurde hergestellt durch Leiten eines Stromes von reinem Schwefelwasserstoff durch eine mit Wasser bedeckte Schicht Brom. Der Schwefelwasserstoff war hergestellt durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ferrosulfid; man wusch ihn sorgfältig in Gaswaschflaschen und Türmen mit Wasser. Nach Entfernung des ausgefällten Gemisches von Schwefelbromid und Schwefel durch Dekantation und Filtration kochte man die Säure unter gelegentlichem Zusatz von kleinen Mengen umkrystallisiertem Kaliumpermanganat. Dies diente zur Entfernung von etwa vorhandenem Jod.

Die Bromwasserstoffsäure wurde sodann mit der berechneten Menge umkrystallisiertem Kaliumpermanganat erhitzt und das Brom in einem mit fließendem Wasser gekühlten Jenaer Kolben kondensiert. Auf diese Weise blieben $\frac{3}{8}$ des Broms als Kalium- und Manganobromid zurück, während die übrigen $\frac{5}{8}$ aus der Lösung dieser Bromide abdestilliert wurden. Der grössere Teil des Chlors war durch diese Operation ohne Zweifel entfernt, da bereits das Ausgangsmaterial ziemlich rein war. Der grösseren Sicherheit wegen reduzierte man das Brom nochmals zu Bromwasserstoffsäure und führte diese wieder in Brom über. Aus dem erhaltenen Produkt stellte man schliesslich durch Schwefelwasserstoff wieder Bromwasserstoffsäure her, die nach Filtration und Destillation in Jenaer Glasgefässen aufbewahrt wurde.

Chromsäure. — Dies Präparat wurde hergestellt aus Mercks „reinsten Chromsäure“. Man löste das Material in reinem Wasser, filtrierte die Lösung durch einen Goochtiegel mit einer Filterschicht von Platinschwamm, wodurch etwas sandiges Material entfernt wurde. Die Lösung verdampfte man sodann zur Sättigung und krystallisierte die Säure dreimal systematisch in Platingefässen um, wobei man die Krystalle in der Zentrifuge trocknete; jede Mutterlauge wurde zur Krystallisation von drei Krystallanschüssen verwendet, wegen des geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit der Chromsäure. Die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation zeigten bei der Prüfung im Nephelometer nur noch Spuren von Sulfaten und Halogenen.

Kaliumchromat. — Reinstes käufliches Salz wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch einen Gooch-Munroe-Neubauertiegel filtriert. Es wurde sodann viermal in Platin umkrystallisiert, wobei man jeden Krystallanschuß in der Zentrifuge trocknete.

Silberchromat. — Die größte Aufmerksamkeit bei dieser Untersuchung erforderte die Herstellung von normalem Silberchromat, das sowohl frei von basischen wie von sauren Salzen war. Da die Verbindung wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht umkrystallisiert werden kann, so ist es erforderlich, die Verhältnisse bei der Fällung so zu regulieren, daß sich weder saure noch basische Salze als besondere Phase abscheiden können. Selbst dann ist aber noch die Okklusion von Spuren basischer oder saurer Salze möglich und es ist deswegen erforderlich, das Salz unter ziemlich wechselnden Bedingungen herzustellen, um die Konstanz der Zusammensetzung nachzuweisen.

Glücklicherweise sind die erforderlichen Daten vorhanden, die die Bedingungen angeben, unter denen Silberbichromat oder Hydrochromat existieren kann. SHERRILL¹ hat neuerdings gezeigt, daß sich Silberchromat rasch in Silberdichromat verwandelt unter einer gesättigten Lösung in Salpetersäure von mehr als 0.075-Normalität, während andererseits Silberdichromat unter einer gesättigten Lösung in Salpetersäure von weniger als 0.06-Normalität in Silberchromat übergeht. Vor längerer Zeit hat KRÜSS² nachgewiesen, daß Silberbichromat sich in Berührung mit Wasser in Silberchromat verwandelt.

Angesichts dieser Tatsachen können offenbar die Lösungen der löslichen Chromate ohne Bedenken für die Fällung von Silberchromat Verwendung finden, ohne daß die Gefahr vorliegt, daß Silberbichromat mit ausgefällt wird, und selbst eine kleine Menge freier Säure kann nicht schädlich wirken.

Wegen der Schwäche des zweiten Wasserstoffatoms der Chromsäure — der erste Wasserstoffatom dissoziiert in demselben Grade wie das der Chlorwasserstoffsäure,³ während das zweite die Konstante 6.0×10^{-7} bei 18° hat⁴ — findet eine merkliche Hydrolyse ihrer Salzlösungen statt und zwar in um so höherem Grade, je schwächer die Basis ist, mit der die Chromsäure in Verbindung steht. SHERRILL hat z. B. gefunden, daß Ammoniumchromat in 0.05-molarer Lösung zu 2.7% hydrolysiert ist. Die Basizität der Lösungen wird andererseits um so größer sein, je stärker die Basis ist. Um festzustellen, ob diese Hydrolyse so groß ist, um die Fällung oder Okklusion

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), 1673.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 22 (1889), 2050.

³ WALDEN, Zeitschr. phys. Chem. 2 (1888), 49.

⁴ SHERRILL, l. c.

von basischen Chromaten zu bewirken, wurden Silberchromatniederschläge durch Ammonium- und Kaliumchromatlösungen hergestellt. Ein Vergleich der so bereiteten Präparate muß zeigen, ob die Gegenwart von basischen Salzen zu fürchten ist.

Probe I. Ammoniumchromat wurde hergestellt durch Zusatz von etwas weniger als der berechneten Menge von reinstem frisch destillierten Ammoniak zu einer reinen Chromsäurelösung. Nachdem die Konzentration der Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{10}$ -Normalität gebracht war, goß man sie unter fortwährendem Schütteln in die Lösung einer äquivalenten Menge Silbernitrat von ungefähr derselben Konzentration. Den dunkelroten Niederschlag von Silberchromat wusch man sechsmal durch Dekantation mit großen Mengen Wasser, trocknete ihn zunächst in der Zentrifuge, um möglichst viel Wasser zu entfernen und sodann bei allmählich steigender Temperatur im elektrischen Ofen, schließlich lange Zeit bei 160° . Die getrockneten Stücke zerrieb man dann vorsichtig im Achatmörser zu einem feinen Pulver, um das weitere Trocknen zu erleichtern und um möglichste Homogenität zu erreichen.

Beim Zusatz des Chromats zur Silberlösung reicherte sich diese an Säure an, da die Chromatlösung etwas zu wenig Ammoniak enthielt. Deswegen wurde jeder folgende Teil des Niederschlages bei größerer Säurekonzentration gebildet; doch konnte der Säuregrad in der Lösung nie so hoch werden, wie nach SHERRILL für das Auftreten von Silberbichromat erforderlich ist.

Probe II. Dies Präparat war praktisch identisch mit Probe I; ein Teil des in der angegebenen Weise erhaltenen Niederschlages wurde noch achtmal mit Wasser durch Dekantation gewaschen, wobei jedes Waschwasser mehrere Stunden mit dem Niederschlag in Berührung blieb und mit ihm mehrfach sorgfältig durchgeschüttelt wurde, um zufällig eingeschlossene oder okkludierte lösliche Salze zu entfernen. Dies länger dauernde Waschen war offenbar unnötig, da die Ergebnisse praktisch mit den bei Probe I erhaltenen übereinstimmten.

Probe III. Dies Material wurde bereitet aus dem viermal umkrystallisierten Kaliumchromat. Ein Teil von diesem wurde in ungefähr $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung mit der äquivalenten Menge einer Silberlösung gleicher Verdünnung gefällt. Die Fällung fand in Jenaer Glas statt, und zwar wurde die Silberlösung langsam in das Chromat gegossen, um den Einfluß der Hydrolyse möglichst deutlich hervortreten zu lassen; bei den Proben I und II dagegen, die mit dem

Ammoniaksalz bereitet waren, wurde das Chromat der Silberlösung hinzugefügt. Den Niederschlag brachte man in ein Platingefäß und wusch ihn siebenmal mit reinstem Wasser, wobei das Chromat jedesmal ordentlich mit dem Waschwasser geschüttelt wurde. Nachdem man den größten Teil des anhängenden Wassers durch Zentrifugieren entfernt hatte, trocknete man diese Probe vorläufig bei 150° und pulverte sie, wie die anderen, in einem Achatmörser. Das Salz war weich und krystallinisch und von grünschwarzer Farbe.

Probe IV. Auch dies Material wurde aus umkrystallisiertem Kaliumchromat bereitet, das aus umkrystallisierter Chromsäure hergestellt war. Zuerst machte man Kaliumhydroxyd durch Elektrolyse von dreimal umkrystallisiertem Kaliumoxalat, wobei man eine Quecksilberkathode anwendete und das Amalgam mit reinem Wasser in einer Platinschale zersetzte, wie bei der Darstellung von Kaliumhydroxyd bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Kaliums.¹ Die Lösung des reinen Hydroxyds setzte man zu der Lösung der dreimal umkrystallisierten Chromsäure in einer Platinschale, bis sich das normale Chromat gebildet hatte, was an der gelben Farbe zu erkennen war. Aus dieser Lösung isolierte man durch drei systematische Krystallisationen das Kaliumchromat.

Silberchromat wurde aus diesem Material und dem reinsten Silbernitrat in der Weise hergestellt, daß man langsam eine 0.06-norm. Chromatlösung in die Silbernitratlösung äquivalenter Konzentration hineingoss, also umgekehrt verfuhr wie bei Probe III. Den dunkelrotbraunen Niederschlag liefs man in dem Kolben absetzen, in dem die Fällung stattgefunden hatte. Nachdem Abdekantieren der obenstehenden Flüssigkeit brachte man das Silberchromat in eine Platinschale und wusch es sehr sorgfältig mit Wasser. Durch Zentrifugieren wurde das Wasser entfernt, worauf man das Silberchromat bei etwa 160° in einem elektrischen Ofen trocknete und in einem Achatmörser pulverte.

Da man bei Probe III das Silbernitrat zum Chromat hinzugefügt hatte, während man bei Nr. IV in umgekehrter Weise fällte, so mußte ein Vergleich der beiden Proben nicht nur über den Einfluß der Hydrolyse Aufschluß geben, sondern er mußte auch zeigen, ob ein Einschlufs von Kaliumchromat oder Silbernitrat zu befürchten war.

¹ RICHARDS und MUELLER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 645.

Die Analyse von Silberchromat.

Die Tatsache, daß die durch längeres Erhitzen auf 1000° oder auf noch höhere Temperaturen getrockneten Salze noch erhebliche Mengen Feuchtigkeit enthalten, und zwar infolge von Mutterlaugeeinschlüssen, ist von den meisten früheren Forschern¹ übersehen worden, wodurch viele sonst sorgfältige Untersuchungen ihre Sicherheit verlieren. Bei genauer Arbeit muß für das zurückbleibende Wasser entweder eine Korrektur angebracht werden oder man muß es gänzlich beseitigen. Das einfachste Verfahren, einen Stoff vollständig zu trocknen, besteht darin, daß man ihn in einem trockenen Gasstrome schmilzt. Beim Silberchromat ist dieser Weg aber nicht gangbar, denn bereits bei 300° beginnt die Zersetzung. Beim Versuch, die in Luft von dieser Temperatur getrockneten Proben in Salpetersäure zu lösen, erhielt man immer einen kleinen unlöslichen Rückstand, und auch Erhitzen in Sauerstoff führte nicht zu besseren Resultaten. Da demnach die Feuchtigkeit aus dem Silberchromat nicht durch Erhitzen auf mäßige Temperaturen vollständig ausgetrieben werden kann, so muß sie durch Analyse besonderer Proben der Substanz, welche in bestimmter Weise vorbereitet sind, bestimmt werden.

Versuche zeigten, daß sich das Salz bei Temperaturen unter 225° nicht merklich ändert; deswegen wurde es durch Erhitzen auf diese Temperatur für die Analyse vorbereitet. Das Silberchromat wurde demnach immer in einem Strom reiner trockener Luft 2 Stunden auf 225° erhitzt, um die einzelnen Portionen nach Möglichkeit in denselben Zustand zu bringen.

Der Trockenapparat bestand ganz aus Glas und jede Gummi-Verbindung wurde mit Absicht vermieden. Ein Luftstrom ging zuerst über rotglühendes Kupferoxyd zur Zerstörung organischer Stoffe, dann durch mehrere EMMERLINGsche Waschtürme. In dem ersten waren mit Silbernitratlösung befeuchtete Perlen, in dem zweiten waren die Perlen mit starker Kaliumhydroxydlösung, die viel Kaliumpermanganat enthielt, befeuchtet und in den letzten drei mit konzentrierter Schwefelsäure. Die dann bereits sehr trockene Luft ging hierauf durch ein langes Rohr mit umsublimiertem Phosphorpentoxyd, das auf einer großen Oberfläche von Glasperlen verteilt war, und über erhitzten Asbest. Aus dem Trockenapparat gelangte die Luft in das Rohr, welches das Schiffchen mit Silberchromat enthielt.

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Phil. Soc.* 42 (1903), 28.

Die Bestimmung des Silbers im Silberchromat.

Während des Trocknens befand sich das Silberchromat in einem Platinschiffchen, das in einem Wägegläschen gewogen wurde durch Substitution für ein anderes Gläschen, das mit seinem Inhalt dieselbe Luftmenge verdrängte wie das Gläschen mit dem Schiffchen. Dies letztere brachte man in ein Hartglasrohr, das durch einen sorgfältig hergestellten Schliff mit einem Füllapparat in Verbindung stand, in dem das Schiffchen nach dem Erhitzen in das Wägegläschen übergeführt werden konnte, ohne mit der feuchten Luft in Berührung zu kommen.¹ Das Rohr wurde erhitzt in zwei größeren Aluminiumblöcken, die mit einer Rinne zur Aufnahme des Rohres versehen waren und durch die die Temperatur innerhalb weniger Grade konstant erhalten werden konnte.² Nach zweistündigem Erhitzen auf 225° brachte man das Schiffchen in das Wägeglas und liefs dies im Exsiccator neben der Wage mehrere Stunden stehen.

Sodann brachte man das gewogene Silberchromat in einen Jenaer Kolben von 3 Liter Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, und nach dem Reinigen von Schiffchen und Wägeglas mit heifser verdünnter Salpetersäure und Wasser spülte man auch diese Flüssigkeiten in den Kolben und löste das Silberchromat durch schwaches Erwärmen. War das Salz nicht über 225° erhitzt, so erhielt man eine völlig klare Lösung. Proben, die einer höheren Temperatur ausgesetzt waren, zeigten immer eine mehr oder weniger grofse Trübung.

Das Chromat wurde hierauf durch Zusatz eines sehr geringen Überschusses schwefliger Säure, die frisch in reines Wasser destilliert war, zu Chromisalz reduziert. Der geringe Überschufs an schwefliger Säure wurde bald durch Hitze und Salpetersäure oxydiert. Bei den Analysen 1, 2, 3, 12, 13 und 14 fand die Reduktion durch umkrystallisiertes Hydrazinsulfat statt, um eine gröfsere Menge Schwefelsäure zu vermeiden, denn RICHARDS und JONES³ hatten gefunden, dafs Silberchlorid sehr hartnäckig Silbersulfat okkludiert. Diese Reduktionsmethode hatte jedoch keinen Einflufs auf die Resultate.

Da sich bei der Reduktion des Chromats mit Hydrazin Stickstoff entwickelt, so wurde zum Schutz gegen Verspritzen der Kolben,

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

² BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 831.

in dem die Reduktion stattfand, mit einer langen Kugelsäule versehen, die locker in seinen Hals paßte. Die Hydrazinsulfatlösung goß man durch einen Trichter mit einem langen dünnen Rohr ein, das durch die Kugelsäule bis nahe auf den Boden des Kolbens ging. Nach Zusatz des Hydrazins liefs man die Reaktion langsam unter gelegentlichem Schütteln fortschreiten und brachte sie durch kurzes Erhitzen auf dem Dampfbade zu Ende. In Gegenwart von Säure zeigt eine verdünnte Lösung von Hydrazin auf Silbersalze keine Einwirkung.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 1.5 Liter verdünnt und dann wurde das Silber durch Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure in verdünnter Lösung als Chlorid oder Bromid gefällt. Den Kolben mit der Fällung schüttelte man sorgfältig einige Minuten und liefs ihn dann mehrere Tage stehen bis das Silberbromid sich abgesetzt hatte und die obenstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden war.

Da die Mutterlauge vom Silberhalogenid sowohl Salpetersäure wie Bromwasserstoffsäure im Überschufs enthielt, mußte die Anwendung des Gooch-Munroe-Neubauertiegels nicht unbedenklich erscheinen wegen der etwaigen Auflösung von Platin. Auf diese Möglichkeit ist bereits hingewiesen worden¹ und tatsächlich zeigte sich auch bei den am Beginn der Untersuchung ausgeführten Blindversuchen ein Verlust. Dementsprechend kam ein gewöhnlicher Platingoochtiiegel mit Asbestschicht zur Verwendung. Der Asbest war sorgfältig vorbereitet durch Glühen und Auswaschen mit Salpetersäure und Wasser. Der Tiegel wurde für die Wägung vor und nach der Filtration des Silberhalogenids genau in derselben Weise behandelt.

Das Silberhalogenid wusch man durch Dekantation mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, falls es sich um Silberchlorid handelte, oder mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure im Falle des Silberbromids vielfach aus. Der Niederschlag wurde sodann in den gewogenen Tiegel übertragen und in einem elektrischen Ofen bei 170° wenigstens 16 Stunden getrocknet.

Um für die geringe Menge der von den Silberhalogeniden zurückgehaltenen Feuchtigkeit eine Korrektur anzubringen, schüttelte man den Niederschlag möglichst vollständig in einen Porzellantiiegel und schmolz es. Aus dem Gewichtsverlust dieses Teiles des Silber-salzes berechnete man die Wassermenge im ganzen Niederschlage.

¹ MORSE, Exercises in Quantitative Chemistry (1905), S. 203.

Die geringe Menge Asbest, die mit einer Spur Silberbromid durch den Tiegel hindurchging, sammelte man, indem man das Filtrat nebst Waschwässern durch ein kleines Filter laufen liefs. Diese Filterasche wurde mit Salpeter- und Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt, sodann wieder erhitzt und der Tiegel gewogen. Nach Korrektur für die Filterasche addierte man die Gewichtszunahme des Tiegels zum Gewicht der Hauptmenge des Silberhalogenids.

Noch eine andere Korrektur erwies sich als erforderlich: Das Filtrat enthielt — auch bei Anwendung eines Überschusses von Halogenwasserstoffsäure — gelöstes Silbersalz. Der gröfsere Teil hiervon kommt auf Rechnung der ausgesprochenen Löslichkeit in Chromsalzlösungen; die gelöste Menge wächst mit zunehmender Konzentration des Chromsalzes. BERLIN übersah diese Korrektur, die später von SIEWERT aufgefunden wurde. MEINCKE bestimmte weiterhin quantitativ die gelöste Materialmenge und schlug auch das bei dieser Untersuchung benutzte Trennungsv erfahren vor. Das ganze Filtrat von 3—4 Liter wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, fast mit Ammoniak neutralisiert und dann das Silber aus heifser Lösung als Sulfid ausgefällt. Den Niederschlag sammelte man auf einem Filter, der später verascht wurde. Den Rückstand verwandelte man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Nitrat, und filtrierte die Lösung dann in eine graduierte Flasche, in der man sie auf ein bestimmtes Volumen verdünnte. Durch Vergleich dieser Lösung mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt im Nephelometer bestimmte man die darin enthaltene Silbermenge. Bei Benutzung des Nephelometers wurden alle von RICHARDS¹ angegebenen Vorsichtsmafsregeln eingehalten.

Dafs auf diesem Wege alles gelöste Silber erhalten wurde, ergab sich daraus, dafs bei einer nach Zusatz eines Überschusses von Ammoniak zu dem von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat von Silbersulfid und nach Entfernung des Chromhydroxyds durch Filtration bei der Prüfung kein Silber mehr aufgefunden werden konnte.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Silberchromat.

Die Menge der Feuchtigkeit im Silberchromat ergab sich durch Schmelzen gewogener Mengen dieses Salzes in einem Strome

¹ *Amer. Chem. Journ.* 35 (1906), 510.

trockener Luft und Auffangen des gebildeten Wasserdampfes in einem gewogenen Rohr mit Phosphorpentoxyd. Beim Schmelzen des Salzes entwickelt sich Sauerstoff, da aber der Schmelzpunkt niedrig liegt, so besteht keine Gefahr, daß Silber- oder Chromverbindungen sich verflüchtigen.

Um nicht das geschmolzene Silberchromat aus einem Platinschiffchen entfernen zu müssen, benutzten wir sorgfältig gereinigte und ausgeglühte Schiffchen aus Kupferblech.

Es erwies sich als wünschenswert, nicht nur zu bestimmen, ob sich der Wassergehalt bei einer Temperatur konstant erhalten liefs, sondern auch festzustellen, wie die zurückgehaltene Wassermenge durch Änderung der Temperatur beeinflusst wird. Es wurden deswegen Versuche mit Silberchromat ausgeführt, das 2 Stunden bei 200, 225 und 300° in trockener Luft, die in der vorher beschriebenen Weise gereinigt wurde, getrocknet war. Nach dem Trocknen des Salzes wurde am Ende des Rohres ein U-Rohr mit umsublimierten Phosphorpentoxyd angebracht, das mit eingeschliffenen Glashähnen versehen war, die mit RAMSAYS Exsiccatorfett geschmiert waren. Das Silberchromat wurde langsam bis zum Schmelzen erhitzt, wobei ein langsamer Luftstrom $\frac{1}{2}$ Stunde lang durch das System hindurchging, um alle Feuchtigkeit sicher in das Absorptionsrohr zu treiben. Schliesslich wurde das Phosphorpentoxydrohr wieder gewogen.

Temperatur der Erhitzung in °	Gewicht des Silberchromats in g	Gewicht des Wassers in g	% Wasser
200	4.87	0.00097	0.0199
200	4.74	0.00098	0.0207
200	4.43	0.00093	0.0210
Mittel:			0.0205
225	9.01	0.00136	0.0151
225	10.85	0.00188	0.0173
225	10.11	0.00125	0.0124
225	7.95	0.00105	0.0132
225	8.23	0.00114	0.0139
Mittel:			0.0144
300	3.50	0.00034	0.0097

Die Wägung des Pentoxydrohres erfolgte durch Substitution unter Anwendung eines Gegengewichtes derselben Form und Gröfse.

Vor der Wägung wurden beide Rohre sorgfältig mit einem feuchten Tuch abgewischt und blieben in der Nähe des Wagekastens $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Den Druck innerhalb und außerhalb der Rohreglich man aus durch Öffnen eines Hahnes vor dem Aufhängen an der Wage.

Um die Wirksamkeit des Trockenapparates zu prüfen, führte man Blindversuche aus, indem man einen langsamen Luftstrom durch den Apparat in ein gewogenes Pentoxydrohr gehen liefs. Die auftretenden Gewichtsänderungen waren niemals viel gröfser als der wahrscheinliche Fehler beim Wägen des Rohres.

Wie zu erwarten nimmt der Wassergehalt mit zunehmender Erhitzungstemperatur ab. Die äufsersten Abweichungen bei den auf 225° erhitzten Silberchromatproben beliefen sich nur auf 0.005% . Offenbar ist die zurückbleibende Wassermenge so konstant, wie man nur erwarten kann und das Mittel darf man mit hinreichender Sicherheit als mittleren Wassergehalt des Salzes betrachten. Demnach wurden von jedem scheinbaren Gramm Silberchromat 0.000144 g abgezogen.

Um das Gewicht des Silberchromats auf das Vakuum zu reduzieren, ist die Kenntnis seines spezifischen Gewichtes erforderlich. Dieses wurde bereits bestimmt von PLAYFAIR und JOULE¹ und SCHRÖDER,² die die Werte 5.77 und 5.53 erhielten. Wegen der beträchtlichen Differenz zwischen diesen Werten führten wir neue Dichtebestimmungen durch Verdrängung von Toluol durch gewogene Salzmengen aus. Das Toluol war zuerst getrocknet durch festes Natriumhydroxyd und dann destilliert; sein spezifisches Gewicht bei 25° bezogen auf Wasser von 4° ergab sich zu 0.86156. Es wurde grofse Sorgfalt darauf verwendet, die Luft aus dem mit Toluol bedeckten Chromat zu entfernen; zu diesem Zwecke wurde das Pyknometer in einen Vakuumexsiccator gesetzt.

Dichte von Silberchromat.

Gew. des Silberchromats im Vakuum in g	Gew. des verdrängten Toluols im Vakuum in g	Dichte von Silber- chromat bei $25^{\circ}/4^{\circ}$
5.1584	0.7898	5.628
3.6012	0.5520	5.621
		Mittel: 5.625

¹ *Mem. Chem. Soc.* 2 (1845), 401.

² *Lieb. Ann.* 173 (1874), 72.

Die folgenden Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektion pro g
Gewichte	8.3	
Toluol	0.862	+0.00126
Silberchromat . .	5.625	+0.000069
Silberchlorid . . .	5.56	+0.000071
Silberbromid . . .	6.473	+0.000041

Wage und Gewichte.

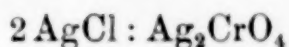
Alle Wägungen wurden ausgeführt auf einer fast neuen kurz-armigen Troemnerwage, die bei einer Belastung von 50 g noch leicht 0.02 mg anzeigte.

Die goldplattierten Sartoriusgewichte waren sorgfältig nach dem von RICHARDS¹ beschriebenen Verfahren geeicht; sie kamen nur für diese Untersuchung zur Anwendung.

Besprechung der Ergebnisse.

Beim Vergleich der analytischen Daten ist zuerst zu bemerken, daß die Zusammensetzung der verschiedenen Proben auf weniger als 0.01% übereinstimmt, wie die folgenden Mittelwerte zeigen.

Reihe I.



$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = 0.752632^2$$

Nr.	Probe von Ag_2CrO_4	Korr. Gew. v. Ag_2CrO_4 im Vakuum in g	Gew. von AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gew. des Asbests in g	Gel. AgCl d. Filtrats in g	Korr. Gew. von AgCl im Vakuum in g	Verhältnis $2 \text{AgCl} :$ Ag_2CrO_4
1	II	10.30985	8.90835	0.00063	0.00117	0.00019	8.90908	0.864132
2	II	8.26920	7.14327	0.00063	0.00211	0.00017	7.14492	0.864040
3	IV	6.56679	5.67324	0.00039	0.00136	0.00023	5.67444	0.864111

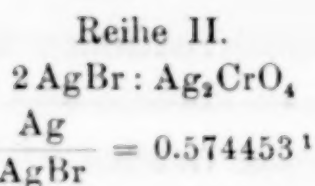
Mittel: 0.864094

% Ag in Ag_2CrO_4 . . 65.0345

In jedem Falle zeigen die Proben I und II einen etwas niedrigeren Silbergehalt als III und IV. Diese Proben waren aus

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 22 (1900), 144.

² RICHARDS und WELLS, Pub. Car. Inst., Nr. 28 (1905).



Nr. der Analyse	Probe von Ag_2CrO_4	Korr. Gew. v. Ag_2CrO_4 im Vakuum in g	Gew. von AgBr im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gew. von AgBr des Filtrats in g	Korr. Gew. v. AgBr im Vakuum in g	Verhältnis $2 \text{AgBr} : \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
4	I	2.63788	2.98579	0.00028	0.00056	0.00014	2.98621	1.13205
5	II	2.82753	3.20018	0.00008	0.00060	0.00014	3.20084	1.13203
6	III	2.33454	2.64054	0.00032	0.00220	0.00026	2.64268	1.13199
7	I	1.77910	2.01304	0.00050	0.00144	0.00004	2.01402	1.13204
8	I	2.33198	2.63988	0.00030	0.00034	0.00002	2.63994	1.13206
9	II	3.10402	3.51311	0.00033	0.00094	0.00018	3.51390	1.13205
10	III	2.92751	3.31411	0.00027	0.00033	0.00010	3.31427	1.13211
11	III	4.21999	4.77677	0.00055	0.00126	0.00014	4.77762	1.13214
12	II	5.24815	5.93939	0.00025	0.00170	0.00020	5.94104	1.13203
13	IV	6.24014	7.06401	0.00039	0.00104	0.00018	7.06484	1.13216
14	IV	7.92313	8.96913	0.00083	0.00129	0.00022	8.96982	1.13211

Mittel: 1.13207

% Ag in Ag_2CrO_4 65.0321

Mittlere % Ag im Ag_2CrO_4 . . . 65.0333

$2 \text{AgBr} : \text{Ag}_2\text{CrO}_4$		$2 \text{AgCl} : \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	
Probe I	1.13205	Probe II	0.86409
„ II	1.13204	„ IV	0.86411
„ III	1.13208		
„ IV	1.13214		

Ammoniumchromat hergestellt, das einen geringen Überschufs an Chromsäure enthielt. Dieser Säureüberschufs sammelte sich in der Lösung während der Fällung des Silberchromats an, so daß sich der Niederschlag in einer deutlich sauren Lösung bildete, obwohl der Säuregehalt nicht hinreichte, um die Gefahr der Bichromatbildung hervorzurufen. Die Proben III und IV, welche andererseits aus dem deutlich hydrolysierten Kaliumchromat bereitet waren, bildeten sich in basischer Lösung und demnach war die Fällung oder Okklusion von basischen Salzen zu befürchten. Derartige okkludierte basische Salze müssen den Silbergehalt im Chromat erhöhen. Nun gab aber Probe IV etwas höhere Werte als III, während nach der Fällungsmethode das Umgekehrte zu erwarten gewesen wäre; denn Probe III war hergestellt durch Zusatz von Silbernitrat zum Chromat, während IV durch Zusatz von Chromat

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 201.

zur Silberlösung gefällt war, während die Mutterlauge in beiden Fällen neutral blieb.

Zu viel Bedeutung darf übrigens dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung der verschiedenen Salzproben nicht beigelegt werden, da die Abweichungen bei den Versuchen mit derselben Probe ebensogroß sind, wie die Differenzen bei den verschiedenen Proben. Deswegen ist das mittlere Resultat von den verschiedenen Proben bei der letzten Berechnung benutzt worden und allen Analysen wurde in jeder Reihe dasselbe Gewicht beigelegt.

Außer den Silberchromatproben, deren Darstellung und Analyse beschrieben wurde, sind noch zwei andere Präparate, die Interesse beanspruchen, dargestellt worden. Die erste erhielt man durch Zusatz von 0.04-norm. Silbernitratlösung zu einer Chromsäurelösung der gleichen Konzentration; nach dem Waschen und Trocknen des Niederschlages erhielt man bei der Analyse so wenig Silber, daß die Gegenwart einer geringen Dichromatmenge sicher war, was nach den Versuchen von SHERRILL kaum erwartet werden konnte.

Die zweite Probe erhielt man durch Erhitzen ammoniakalischer Silberchromatlösungen in Plattingefäßen, wobei das Chromat allmählich in dem Maße ausfiel, wie das Ammoniak entwich. Dies Material lieferte etwas unregelmäßige Resultate und zwar im ganzen zu hohe Silberwerte, woraus sich auf ein basisches Salz schließen liefs, ein Resultat, das aus einer Betrachtung der Darstellungsbedingungen sich voraussagen liefs.

Es ist zu bemerken, daß Reihe I und II Prozentgehalte an Silber aufweisen, die voneinander um weniger als 0.004% abweichen, was eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung ist; dies zeigt einerseits die Reinheit der verwendeten Halogenwasserstoffsäuren, andererseits die experimentelle Genauigkeit.

Ist der Prozentgehalt des Silbers im Silberchromat 65.0333, so kann aus dem Atomgewicht des Silbers das Molekulargewicht des Silberchromats berechnet werden und aus dem letzteren Werte ergibt sich das Atomgewicht des Chroms durch Differenz.

Da das Verhältnis der Atomgewichte von Silber und Sauerstoff jetzt noch etwas unsicher ist, so wurden diese Berechnungen mit verschiedenen angenommenen Werten für das Atomgewicht von Silber berechnet, während Sauerstoff = 16.000 gesetzt wurde. Es ist zu bemerken, daß der prozentische Fehler bei den Bestimmungen des Molekulargewichtes von Silberchromat sechsmal im Atomgewicht des Chroms multipliziert wird.

Für $\text{Ag} = 107.93$ wird $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 331.922$ und $\text{Cr} = 52.062$
„ „ $= 107.88$ „ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 331.768$ „ $\text{Cr} = 52.008$
„ „ $= 107.85$ „ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 331.676$ „ $\text{Cr} = 51.976$.

Obwohl diese Resultate etwas niedriger als die früheren sind, so stimmen sie doch mit diesen so nahe überein, wie zu erwarten; die meisten der wahrscheinlichen Fehler bei früheren Untersuchungen bedingen eine Erhöhung der Resultate.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde reines Silberchromat hergestellt.
2. Es wurde gezeigt, daß Silberchromat nicht ohne Zersetzung vollständig getrocknet werden kann.
3. Die Menge des in dem bei bestimmter Temperatur getrockneten Salze zurückbleibenden Wassers wurde bestimmt.
4. Das spezifische Gewicht des nicht geschmolzenen Silberchromats fand sich zu 5.625 bei 25°C , bezogen auf Wasser von 4° .
5. Der Prozentgehalt von Silber in Silberchromat ergab sich zu 65.0333 nach zwei genau übereinstimmenden Methoden.
6. Unter Annahme verschiedener Werte für das Atomgewicht des Silbers — bezogen auf Sauerstoff — ergeben sich für das Atomgewicht des Chroms die folgenden Werte:

Für $\text{Ag} = 107.93$	$\text{Cr} = 52.06$
„ $\text{Ag} = 107.88$	$\text{Cr} = 52.01$
„ $\text{Ag} = 107.85$	$\text{Cr} = 51.98$

In der folgenden Arbeit wird die Analyse von Silberdichromat beschrieben.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für reichliche Geldunterstützung zur Ausführung dieser Untersuchung sehr verpflichtet; ebenso verdanken wir dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University die Beschaffung vieler Platinapparate.

Cambridge, Mass., Chem. Labor. of Harvard University, 10. Dec. 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1909.

Revision des Atomgewichtes von Chrom.

II. Mitteilung: Die Analyse von Silberbichromat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und RICHARD HENRY JESSE jr.¹

In der vorstehenden Mitteilung² ist ein erfolgreicher Versuch zur Darstellung von reinem Silberchromat und zur Bestimmung von dessen Silbergehalt beschrieben worden, wobei es sich darum handelte, das Atomgewicht des Chroms genauer festzustellen. Der auf diesem Wege gefundene Wert — 52.01 — ist ungefähr 0.1 einer Einheit niedriger als der gewöhnlich gebräuchliche. Demnächst wurde die Darstellung und Analyse von Silberbichromat untersucht. Da die Menge des Chroms im Dichromat um 50% größer ist als im Chromat, so wird der Einfluss der experimentellen Fehler auf das Endresultat entsprechend vermindert.

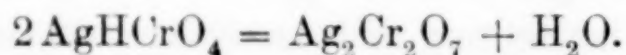
Silberbichromat besitzt einen weiteren großen Vorzug gegenüber dem Silberchromat für die genaue Untersuchung; es kann nämlich leicht aus salpetersauren Lösungen umkrystallisiert und so von Verunreinigungen, die bei der Fällung eingeschlossen oder okkludiert sind — ausgenommen Salpetersäure und Wasser — befreit werden. Da nämlich bei der Krystallisation Silber und Chrom in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so kann der Einschluss von Mutterlauge keinen Schaden verursachen. Wenn die Konzentration der Salpetersäure hinreichend hoch ist, so besteht nicht die Möglichkeit, dass sich Silberchromat als solches bei dieser Krystallisation abscheidet, da SHERRILL³ gezeigt hat, dass Silberchromat sich schnell unter Salpetersäure von mehr als 0.075 Normalität in Silberbichromat verwandelt. Dies ist hauptsächlich zurückzuführen auf den niederen

¹ Aus den Proc. Amer. Acad. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 313.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 1641.

Wert der Dissoziationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms der Chromsäure, den SHERRILL zu 6×10^{-7} gefunden hat, während das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats 9×10^{-12} und das des Silberbichromats 2×10^{-7} ist. SHERRILL hat auch untersucht, welchen Anteil das Hydrochromation an dem Gleichgewicht in Chromat-Bichromatlösungen nimmt und er fand, daß die folgende Gleichung $\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')}{(\text{HCrO}_4)^2} = 75$ Gültigkeit besitzt. Obwohl offenbar die Konzentration des Hydrochromations in Dichromatlösungen immer beträchtlich ist (in einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung sind 15% des Salzes als Hydrochromat vorhanden), so scheint das Auftreten von AgHCrO_4 als feste Phase nicht möglich. SHERRILL konnte kein Anzeichen für das Vorhandensein dieses Salzes in dem Niederschlag finden, der sich durch Zusatz von Silbernitrat zu Chromsäure in salpetersaurer Lösung bildet. Überdies konnte die spurenweise Gegenwart von Hydrochromat nicht schädlich sein, weil der Wassergehalt unseres Materiales sorgfältig bestimmt wurde; das Hydrochromat würde nämlich bei hinreichendem Erhitzen Bichromat und Wasser geben nach der Gleichung:



- Obwohl die Gegenwart anderer Polychromate als Bichromat unwahrscheinlich schien, wurde ihre Abwesenheit in unserem Material durch Krystallisation von Silberbichromat aus Salpetersäure verschiedener Konzentration erwiesen. Da diese Änderung ohne Einfluß blieb, darf man mit Recht annehmen, daß stärker saure Salze als Bichromat weder gefällt noch okkludiert wurden.

Reinigung der Materialien.

Für die Methoden zur Reinigung der bei der Bereitung der verschiedenen Silberbichromatproben und den Analysen benutzten Materialien fanden gegenüber den in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen nur geringfügige Änderungen statt.

Salpetersäure wurde von Chlor durch verschiedene Destillationen durch einen Platinkühler befreit.

Chlorwasserstoffsäure reinigte man nach dem Verdünnen durch Destillation mit einem Quarzkühler.

Bromwasserstoffsäure wurde aus einem Brom bereitet, das zweimal aus einer Lösung in Kaliumbromid destilliert war, wobei

das Brom der zweiten Destillation schon wesentlich frei von Brom war. Die Bromwasserstoffsäure stellte man direkt synthetisch her durch Einleiten von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff — aus der Blei-Natriumlegierung „Hydron“ und Wasser — in Brom von 40°, Erhitzen des Dampfgemisches mit platinisiertem Asbest und Auffangen der Säure in reinem Wasser. Jod wurde aus der Säure entfernt durch mehrmaliges Kochen mit Brom. Zum Schluss wurde die Säure noch durch einen Quarzkühler dreimal destilliert, wobei die äusseren Fraktionen beseitigt wurden. Die auf Normalkonzentration verdünnte Säure hob man in gut geschützten Flaschen auf.

Silberniträt wurde hergestellt aus Silber, das einmal als Chlorid gefällt und dann mit Invertzucker reduziert war. Die salpetersaure Lösung des geschmolzenen Produktes wurde zur Krystallisation verdampft und das Salz dann noch dreimal aus Salpetersäure umkrystallisiert, wobei man die Krystalle in der Zentrifuge unter Anwendung von Platin-Goochtiiegeln trocknete.¹ Das Erhitzen fand im elektrischen Ofen statt, um die Verunreinigung mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu vermeiden; das gilt sowohl für dies, wie für alle anderen hier beschriebenen Präparate.

Kaliumbichromat. — Das beste Material des Handels wurde viermal umkrystallisiert, einmal aus wässriger Lösung in Jenaer Glas und dreimal aus Platingefässen.

Chromsäure wurde dreimal in Platingefässen umkrystallisiert, wie in der vorstehenden Mitteilung beschrieben.

Silberbichromat wurde hergestellt durch Umsetzung von Kaliumbichromat oder Chromsäure mit Silberniträt in salpetersaurer Lösung in Platingefässen. Die Fällung fand in ziemlich konzentrierter Lösung statt, da bei der folgenden Krystallisation des Silber-salzes aus salpetersaurer Lösung jede inkludierte Substanz sicher entfernt werden mußte. Da bei der Krystallisation ein Einschluss von Salpetersäure zu befürchten war und auch tatsächlich stattfand, wurde ein Verfahren zur Bestimmung dieser Salpetersäure zugleich mit der vom festen Stoff zurückgehaltenen Feuchtigkeit in Anwendung gebracht.

Probe I. Silberniträt und Kaliumbichromat wurden in äquivalenten Mengen in dreifach norm. Salpetersäure gelöst, so daß die Konzentration jedes Salzes etwa 0.7 normal war. Die kalte

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

Silbernitratlösung liefs man sehr langsam unter fortwährendem heftigen Rühren in die Bichromatlösung einfließen. Nach dem Absitzen des Niederschlages dekantierte man die Mutterlauge ab, trocknete das Salz in der Zentrifuge und wusch es in dieser mit 3-norm. Salpetersäure aus.

Hierauf wurde das Chromat fünfmal aus 3-norm. Salpetersäure umkrystallisiert unter jedesmaliger Trocknung in der Zentrifuge. Wegen der geringen Löslichkeit des Silberchromats in salpetersauren Lösungen benutzte man das folgende Krystallisationsschema. Das Bichromat wurde mit der salpetersauren Lösung auf dem elektrischen Ofen erhitzt, bis die Säure mit dem Salz gesättigt war. Dann dekantierte man die heifse Lösung durch einen Platin-Gooch-tiegel ohne Filterschicht aber mit nur kleinen Löchern in eine Schale, um so die suspendierten oder auf der Oberfläche schwimmenden Partikeln von Silberbichromat zu entfernen; diese Teilchen waren immer ziemlich grofs, so dafs die Lösung klar war. Nach dem Abkühlen der gesättigten Lösung und dem Auskrystallisieren des gröfseren Teiles der gelösten Salzmenge wurde die Mutterlauge dauernd zum Auflösen frischer Salzmenge benutzt. Ungefähr 1 l Säure kam zur Krystallisation von etwa 5 g Bichromat zur Anwendung. Obwohl sich nach diesem Verfahren die in dem ursprünglichen Salz vorhandenen Verunreinigungen in der Mutterlauge anhäufen, so bestand doch wegen des relativ grofsen Volumens der letzteren nur geringe Gefahr, dafs diese Verunreinigungen in die zweite Krystallisation hineinkamen. Z. B. zeigte es sich, dafs die Mutterlauge von der dritten Krystallisation frei von Kalium war. Als man sie nämlich auf ein kleines Volumen eindampfte, mit Ammoniak neutralisierte, und mit Schwefelwasserstoff reduzierte und fällte, gab das Filtrat nach dem Verdampfen und Vertreiben der Ammoniumsalze keine spektroskopische Reaktion auf Kalium.

Das Silberbichromat kam weder mit Wasser noch mit irgend einer Lösung aufser 3-norm. Salpetersäure in Berührung.

Alle angeführten Operationen sind in Platingefäfsen ausgeführt worden.

Probe II wurde genau in derselben Weise wie Probe I hergestellt, nur kam statt Kaliumbichromat Chromsäure zur Anwendung, und Fällung und Krystallisation fand in 0.8-norm. Salpetersäure statt. Der Silberbichromat wurde fünfmal umkrystallisiert.

Probe III. Die verdünnteste Salpetersäure, die wir bei der Darstellung des Silberbichromats benutzten, war 0.16 normal; die

Lösungen dieser Konzentration kamen bei der Fällung und Krystallisation von Probe III zur Anwendung. Diese Probe war hergestellt aus Chromsäure und Silbernitrat und sechsmal aus 0.16-norm. Salpetersäure umkrystallisiert.

Der Hauptunterschied bei der Reinigung der drei Proben liegt — abgesehen von der Konzentration der zur Darstellung benutzten Säure — darin, daß Probe I aus umkrystallisiertem Kaliumbichromat, II und III dagegen aus Chromsäure bereitet waren. Alle drei Proben sind mehrfach als Silberbichromat umkrystallisiert worden.

Nach dem Abschleudern in der Zentrifuge wurden die Krystalle mehrere Stunden bei 150° im elektrischen Ofen getrocknet. Dann pulverte man sie vorsichtig im Achatmörser und bewahrte sie in Platingefäßen auf.

Die Bestimmung des Silbers im Silberbichromat.

Bei der Bereitung des Silberbichromats für die Analyse war die vollständige Entfernung der Feuchtigkeit durch Schmelzen des Salzes wegen seiner leichten Zersetzbarkeit unmöglich. Selbst bei der verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperatur des Silberbichromats, die bei etwa 400° liegt, wird schnell Sauerstoff abgegeben, während beträchtlich unter dem Schmelzpunkt, bei 300° und in sehr geringem Grade auch bei 250° noch Zersetzung vor sich zu gehen scheint, da die auf diese Temperatur erhitzten Salzproben keine absolut klare Lösung in verdünnter Salpetersäure liefern. Um ganz sicher zu gehen, trockneten wir bei 200° C.

Die Erhitzung des Bichromats fand in derselben Weise statt, wie in der vorhergehenden Mitteilung über Silberchromat angegeben ist. Das Salz wurde in einem gewogenen Platinschiffchen in einem Strom trockener reiner Luft in einem Hartglasrohr 4 Stunden bei 200° C erhitzt. Die Reinigung der Luft erfolgte durch Leiten über heißes Kupferoxyd, festes Kaliumhydroxyd, konzentrierte bichromathaltige Schwefelsäure und frisch sublimiertes Phosphorpentoxyd. Mit Hilfe eines Ofens aus Aluminiumblöcken¹ konnte die Temperatur bis auf 2° konstant gehalten werden.

Nach dem Abkühlen des Schiffchens im Rohr wurde es mit Hilfe des Füllapparates² in ein Wägegläschen gebracht und wieder gewogen. Dann brachte man das Silberbichromat in einen Kolben,

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184.

² RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

löste es in 0.8-norm. Salpetersäure, wusch Schiffchen und Wägeschälchen sorgfältig mit Salpetersäure aus und vereinigte die Waschwässer mit der Hauptlösung. Die stets vollkommen klare Lösung übertrug man quantitativ in eine mit Glasstopfen versehene Fällflasche von 3 l und reduzierte sie — bei einer Verdünnung von etwa 1 l — durch einen sehr geringen Überschuss von Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten der Lösung wurde ein geringer Überschuss von Bromwasserstoffsäure, den man vorher auf etwa 800 ccm verdünnt hatte, langsam unter dauerndem Umrühren in die Silberlösung hineingegossen. Sodann verschloß man die Flasche und schüttelte heftig. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung wieder geschüttelt und dann liefs man 2 Tage oder mehr absitzen, bis die obenstehende Flüssigkeit klar war.

Das Silberbromid wusch man wenigstens achtmal durch Dekantation mit reinem Wasser und sammelte es auf einem gewogenen Goochtiiegel; dann trocknete man es in einem elektrischen Ofen, zuerst 2 Stunden bei 100°, sodann 18 Stunden etwa bei 175°. Nach mehrstündigem Abkühlen in einem Exsiccator in der Nähe der Wage bestimmte man das Gewicht des Silberbromids.

Die Anwendung einer Filterschicht von Asbest im Goochtiiegel machte es erforderlich, die während der Filtration losgerissenen Fäserchen zu sammeln und zu bestimmen. Dies geschah in der Weise, daß man das ganze Filtrat nebst den Waschwässern durch ein kleines Filter gofs. Das Papier wurde in einem gewogenen Porzellantiiegel geglüht und die Asche mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt, um eine Spur reduziertes Silber in Bromid zu verwandeln. Um die Gefahr der Adsorption von Chromsalzen durch das Filterpapier zu vermeiden, wusch man nach der Filtration das Papier mit heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure aus. Die wegen des Asbestes erforderliche Korrektur hätte vermieden werden können, wenn es möglich gewesen wäre, einen Gooch-Munroe-Neubauertiiegel mit Filterschicht von Platinschwamm zu benutzen. Es ist jedoch bereits in der früheren Mitteilung¹ gezeigt worden, daß diese Tiegel einen merklichen Gewichtsverlust erleiden, wenn sie auch nur mit so verdünntem Königswasser in Berührung kommen, wie es in den Mutterlaugen dieser Analysen vorhanden ist.

Die vom Silberbromid zurückgehaltene Feuchtigkeit fand man, indem man das getrocknete Salz schmolz und den Gewichtsverlust

¹ BAXTER, MUELLER und HINES, l. c.

dabei bestimmte. Das geschmolzene Silberbromid war immer hellgelb und besaß alle Kennzeichen der Reinheit.

Wie bei der vorhergehenden Untersuchung, fand man eine geringe Menge Silberbromid im Filtrat und den Waschwässern, indem man die Filtrate und Waschwässer vereinigte, eindampfte, bis fast alle überschüssige Säure vertrieben war und dann nach geringer Verdünnung das Silber als Sulfid fällte. Dies wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, dessen Asche man nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelte. Die Menge des so erhaltenen Silbers fand man durch Vergleich der Silberbromidniederschläge in dieser Lösung und in sehr verdünnten Silberlösungen bekannten Gehaltes im Nephelometer.

Bei Analyse 9 wurde das Silber als Chlorid gefällt; der einzige andere Unterschied in dem Verfahren bestand darin, daß der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und nicht mit reinem Wasser gewaschen wurde.

Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure im Silberchromat.

Das aus Salpetersäure umkrystallisierte und bei 200° getrocknete Silberbichromat enthält Spuren von Salpetersäure und Wasser. Diese beiden Substanzen können aus dem Salz durch Schmelzen ausgetrieben werden, wobei aber gleichzeitig eine geringe Zersetzung des Salzes stattfindet. Da die einzige flüchtige Substanz, die bei der Zersetzung des Salzes sich bildet, Sauerstoff ist, so besteht das Problem der Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure darin, daß man quantitativ Wasser, Salpetersäure und Stickstoffperoxyd, welches sich bei der Zersetzung von Salpetersäure bildet, absorbiert. Dies bewirkte man in der Weise, daß man den mit Wasser und den Stickstoffverbindungen beladenen Gasstrom durch zwei U-Rohre leitete, von denen das eine eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd und festes Kaliumhydroxyd, das andere frisch destilliertes Phosphorpentoxyd enthielt. Daß die Absorption der Stickoxyde vollständig war, ergab sich aus der Tatsache, daß man außerhalb des Phosphorpentoxydrohres weder mit feuchtem Lackmuspapier noch mit Diphenylamin eine Reaktion auf Salpetersäure erhielt.

Da die drei Silberchromatproben aus Salpetersäure verschiedener Konzentration krystallisiert waren, so war es notwendig, an jeder Probe eine besondere Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure zu machen. Besondere Reinheit des Materiales war

nicht erforderlich, und da ziemlich grofse Salzmengen erwünscht schienen, so wurden drei Proben aus gewöhnlichem Silbernitrat und Kaliumbichromat bereitet und aus Salpetersäure von 3-Normalität, 0.8-Normalität und 0.16-Normalität in Glasgefäfsen umkrystallisiert.

Gewogene Mengen von Silberbichromat wurden 4 Stunden in einem Strome trockener reiner Luft auf 200° erhitzt, genau wie bei der Herstellung des Salzes für die Silberanalysen. Dann brachte man die gewogenen Röhren mit Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd an dem Hartglasrohr an, und zum Schutz am Ende noch ein Phosphorpentoxydrohr. Das Silberbichromat wurde allmählich bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt und den Luftstrom liefs man $\frac{1}{2}$ Stunde durch das System gehen, um sicher zu sein, dafs alle aus dem Bichromat ausgetriebenen Dämpfe auch in die Absorptionsrohre gelangten. Zum Schlufs wurden die Absorptionsrohre wieder gewogen.

Vor der Wägung wurden die Röhren sorgfältig mit einem sauberen feuchten Tuch abgewischt und blieben 1 Stunde in der Nähe der Wage stehen. Die Rohre waren versehen mit eingeschliffenen Hähnen, die mit RAMSAYS Exsiccatorschmiere gedichtet waren. Während der Wägung blieb ein Hahn jedes Rohres offen, um den Luftdruck innen und aufsen gleich werden zu lassen. Um den Wägefehler zu vermindern und um gleichzeitig Zeit und Arbeit zu sparen, wog man die Röhren nicht getrennt, sondern zusammen. Als Gegengewichte benutzte man immer Rohre derselben Gröfse und derselben Form. Blindversuche zeigten, dafs der Luftstrom und die Handhabung der Rohre eine Gewichtszunahme von 0.00010 g in $\frac{1}{2}$ Stunde bedingten.

An Stelle des Platinschiffchens wurde bei diesen Versuchen ein oberflächlich oxydiertes Kupferschiffchen angewendet. Bei der niedrigen Temperatur, bei welcher das Silberbichromat schmilzt, ist die Gefahr, dafs Salpetersäure oder Stickoxyde von dem oxydierten Kupfer zersetzt werden, nur gering. Es ist zu bemerken, dafs, wenn die Salpetersäure bei dem Versuch nach der Gleichung $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ zerlegt und das NO_2 vom Kaliumhydroxyd absorbiert wird, nur ein geringer Sauerstoffverlust stattfindet.

Da die Menge der Salpetersäure aber nur sehr gering ist, so kann dieser Fehler keinen merklichen Einflufs auf die Resultate haben.

Es ist etwas überraschend, dafs die Proben I und II dieselbe Menge flüchtige Substanz enthalten. Dies stimmt jedoch überein mit dem Resultat der Silberbestimmungen, und auch sonst erwiesen

Probe	Gewicht von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gewichtszunahme der Absorptionsrohre	Zunahme
			Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
I	22.52	0.00448	0.000194
I	20.74	0.00378	0.000177
I	12.25	0.00235	0.000184
Mittel:			0.000186
II	13.13	0.00309	0.000235
II	15.91	0.00317	0.000193
II	21.35	0.00391	0.000178
II	19.60	0.00373	0.000185
Mittel, ohne die erste Bestimmung:			0.000186
III	20.89	0.00353	0.000164
III	19.94	0.00348	0.000169
Mittel:			0.000167

sich die Proben als sehr ähnlich. Wie zu erwarten, enthält Probe III weniger Verunreinigungen als I und II. — Die gefundenen negativen Korrekturen wurden an allen in der Tabelle aufgeführten endgültigen Gewichten von Silberbichromat angebracht.

Das spezifische Gewicht von Silberbichromat.

Das spezifische Gewicht von Silberbichromat ist von SCHRÖDER¹ zu 4.669 gefunden worden; da jedoch die meisten der früher bestimmten spezifischen Gewichte unsicher sind, so war Herr VICTOR COBB so freundlich, diese Konstante für uns neu zu bestimmen. Das Silberbichromat wurde aus verdünnter Salpetersäurelösung gefällt und einmal aus normaler Salpetersäure umkrystallisiert; dann wurde es mehrere Stunden bei 200° getrocknet. Die Bestimmung erfolgte durch Verdrängung von Toluol mit der Dichte 0.86218. Es wurde dafür Sorge getragen, daß die in den Krystallen eingeschlossene Luft durch Auspumpen des Pyknometers in einem Vakuumexsiccator entfernt wurde.

Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Vakuum in g	Gew. des verdrängten Toluols im Vakuum in g	Spez. Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei 25°/4°
29.308	5.299	4.769
25.330	4.578	4.770

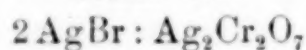
¹ Jahresber. 1879, 31.

Die folgenden Korrekturen wurden angewandt:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektion
Gewichte	8.3	
Toluol	0.862	+0.00126
Silberbichromat	4.770	+0.000107
Silberbromid	6.473	+0.000041
Silberchlorid	5.56	+0.000071

Eine Trömmnerwage Nr. 10, die bis auf $\frac{1}{50}$ mg empfindlich war, kam bei allen Wägungen zur Anwendung. Die goldplattierten Gewichte wurden nach der von RICHARDS¹ beschriebenen Methode

Reihe III.



$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}} = 0.574453^2$$

Nr. der Analyse	Probe von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Korr. Gew. v. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Vakuum in g	Gew. von AgBr im Vakuum in g	Gew. des Asbests in g	Gel. AgBr aus d. Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum in g	Verhältnis $2 \text{AgBr} : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1	II	5.71554	4.97107	0.00024	0.00025	0.00007	4.97149	0.869820
2	II	4.87301	4.23870	0.00019	0.00003	0.00004	4.23888	0.869869
3	II	7.45476	6.48380	0.00034	0.00019	0.00008	6.48425	0.869813
4	III	4.75269	4.13409	0.00020	0.00003	0.00012	4.13420	0.869865
5	III	8.15615	7.09477	0.00022	0.00005	0.00009	7.09495	0.869890
6	III	6.15412	5.35306	0.00007	0.00007	0.00011	5.35309	0.869839
7	I	6.83662	5.94656	0.00030	0.00009	0.00017	5.94678	0.869842
8	I	5.39883	4.69610	0.00027	0.00007	0.00013	4.69631	0.869876
9	III	6.26657	4.16034 ³	0.00018	0.00040	0.00016	4.16076	0.869903 ⁴
Mittel:								0.869857
Total:		55.60829					48.37126	0.869854

Mittel von Probe I . . .	0.869859
„ II . . .	0.869834
„ III . . .	0.869874
Mittel . . .	0.869856

$$\text{Prozente Ag im } \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{ wenn } 2 \text{AgBr} : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.869857 : 1.000000 \quad . . . \quad 49.9692$$

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 22 (1900), 144.

² BAXTER, Proc. Amer. Acad. 42 (1906), 201.

³ AgCl.

⁴ Berechnet aus dem Verhältnis $\text{AgBr} : \text{AgCl} = 131.0171 : 100.0000$. BAXTER, l. c. $4.16076 \text{ g AgCl} \rightleftharpoons 5.45131 \text{ g AgBr}$.

sorgfältig auf 0.01 mg geeicht. — Die Wägungen erfolgten immer durch Substitution unter Benutzung eines Gegengewichtes, das dem gewogenen Objekt in Material, Form und Volumen möglichst gleich war.

Die vorstehende Tabelle enthält die Ergebnisse aller endgültigen Versuche in der Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden. Die vorläufigen Analysen, die mit verschiedenen Fehlern behaftet waren, sind nicht mitgeteilt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind so übereinstimmend, wie man nur erwarten kann, da die unlöslichen Silbersalze im allgemeinen schwer in bestimmter Zusammensetzung zu beschaffen sind.³ Die äußersten Werte unterscheiden sich voneinander nur um 0.01%, während die Mittelwerte der verschiedenen Proben eine äußerste Differenz von weniger als 0.005% zeigen. Die Zusammensetzung des Bichromats wird offenbar nicht beeinflusst von der Konzentration der Salpetersäure, aus der es umkrystallisiert wird, da die Mittelwerte der verschiedenen Proben nicht regelmässig mit der Konzentration der Salpetersäure sich ändern: der Mittelwert von Probe II ist nämlich niedriger als der von Probe I und III.

Ist der Prozentgehalt von Silber in Silberdichromat 49.9692, so kann das Molekulargewicht von Silberchromat aus dem Atomgewicht von Silber berechnet werden und aus dem Molekulargewicht des Chromats wiederum das Atomgewicht des Chroms durch Differenz. Da das Verhältnis der Atomgewichte von Silber und Sauerstoff zurzeit etwas unsicher ist, so sind die Rechnungen mit verschiedenen Werten für Silber ausgeführt worden, wobei O = 16.000 gesetzt wurde. — Es ist zu bemerken, daß der prozentische Fehler bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Silberchromat sich im Atomgewicht des Chroms vierfach vergrößert.

Für Ag = 107.930	wird	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.986	und	Cr = 52.063
„ Ag = 107.880	„	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.786	„	Cr = 52.013
„ Ag = 107.850	„	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.666	„	Cr = 51.983

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der vorigen Untersuchung über Silberchromat von BAXTER, MUELLER und HINES mitgeteilt und gleichzeitig die Mittelwerte dieser und der hier gefundenen Zahlen:

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* 44 (1909), 184. — BAXTER, MUELLER und HINES, l. c.

	BAXTER, MUELLER und HINES	Mittel
Für Ag = 107.930	Cr = 52.062	52.063
„ Ag = 107.880	Cr = 52.008	52.011
„ Ag = 107.850	Cr = 51.976	52.980

Die Übereinstimmung der beiden unabhängig bestimmten Werte ist sehr zufriedenstellend, einerlei welchen Wert man für das Silber-Atomgewicht annimmt; allerdings geben die höheren Zahlen für Silber etwas bessere Übereinstimmung.

Die Atomgewichte von Chrom und Silber können, unabhängig von irgend welcher Annahme aufser dem Atomgewicht von Sauerstoff, aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\frac{2 \text{ Ag}}{2 \text{ Ag} + \text{Cr} + 64} = 0.650333 \text{ und } \frac{2 \text{ Ag}}{2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cr} + 112} = 0.499692,$$

woraus sich 52.074 und 107.941 ergibt. Wenngleich diese Resultate von Interesse sind, so haben sie doch wenig reale Bedeutung, da ein Fehler von 0.005% in einem der Verhältnisse einen Fehler von über 0.1 einer Einheit im Atomgewicht von Silber oder Chrom bedingt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

1. Reines Silberbichromat wurde dargestellt.
2. Es wurde gezeigt, daß Silberbichromat nicht ohne Zersetzung völlig getrocknet werden kann.
3. Es wurde gezeigt, daß Silberbichromat beim Umkrystallisieren aus Salpetersäure Spuren der letzteren zurückhält.
4. Die Mengen der von Silberbichromat nach bestimmter Behandlung zurückgehaltenen Feuchtigkeit und Salpetersäure wurden bestimmt.
5. Das spezifische Gewicht von Silberbichromat ergab sich zu 4.770 bei 25° C, bezogen auf Wasser von 4° C.
6. Der Prozentgehalt von Silber in Silberbichromat ergab sich zu 49.9692.
7. Mit verschiedenen Werten für das Atomgewicht von Silber — bezogen auf O = 16.000 — erhält man für das Atomgewicht von Chrom die folgenden Zahlen:

Für Ag = 107.93	Cr = 52.06
„ Ag = 107.88	Cr = 52.01
„ Ag = 107.85	Cr = 51.98

8. Wenn man das Mittel aus diesen Zahlen und den früher von BAXTER, MUELLER und HINES gefundenen nimmt, so ergibt sich für das Atomgewicht des Chroms das folgende:

Für Ag = 107.93	Cr = 52.06
„ Ag = 107.88	Cr = 52.01
„ Ag = 107.85	Cr = 51.98

Der Carnegie Institution at Washington sind wir für freigebige pekuniäre Unterstützung bei dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele Platinapparate.

Cambridge, Mass., Chem. Laboratory of Harvard College, 10. Dez. 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1909.

Jodometrische Bestimmung von Chrom- und Vanadinsäure nebeneinander.

Von

GR. EDGAR.¹

Die Schwierigkeiten, welchen man bei der Trennung und gewichtsanalytischen Bestimmung von Chrom und Vanadin begegnet, haben zu verschiedenen Versuchen Veranlassung gegeben, die Methoden zur Bestimmung dieser Elemente nebeneinander zu vervollständigen. Im Jahre 1898 schlug Hildebrand² eine Methode vor, die darauf beruht, daß Chrom, wenn in geringen Quantitäten vorhanden, genau durch Vergleich der Farbe der im Alkalichromat enthaltenden Lösung mit der einer Vergleichslösung von Kaliummonochromat bestimmt werden kann. Nachdem dann die Lösung durch Schwefeldioxyd reduziert und der Überschuss durch Kochen entfernt wurde, kann vorhandenes Vanadin durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt bestimmt werden. Gegen diese letztere Methode kann jedoch eingewendet werden, daß, wenn in die heiße Lösung titriert wird, ein nicht unbedeutender Betrag des Chroms oxydiert wird, während bei der kalten Lösung der Endpunkt mehr oder weniger schwer festzustellen ist. Wenn man dagegen für das zur teilweisen Oxydation des Chroms verbrauchte Permanganat eine Korrektur anbringt, ist die Methode für die in Mineralien vorkommenden kleinen Mengen von Vanadin genau.

Eine andere Methode zur Bestimmung dieser Elemente in derselben Lösung wurde von CAMPAGNE³ vorgeschlagen. Sie beruht darauf, daß das Vanadin nach vorausgegangener Reduktion mit Salzsäure und darauffolgender Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, um die Oxychloride in Oxysulfate umzuwandeln, durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt wird. Dann wird die Lösung mit einem starken Überschuss von Kaliumpermanganat gekocht, der Überschuss desselben durch Hinzufügen eines Stückes

¹ Ins Deutsche übertragen von F. KOHN-Berlin aus *Amer. Journ. Sc.* [4] 26.

² *Journ. Amer. Soc.* 20, 461—465.

³ *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 962—965.

Filterpapier zerstört und die Oxyde des Mangans abfiltriert. Das Filtrat enthält das Vanadin als Vanadat und das Chrom als Chromat. Nun wird Ferroammoniumsulfat im Überschufs zugegeben und der Überschufs mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Die Differenz gibt dann natürlich die zur Reduktion der Chromsäure verbrauchte Menge Eisensalz an und daraus läßt sich die Chrommenge berechnen.

Die Genauigkeit, mit welcher Vanadinsäure von verschiedenen Reduktionsmitteln zu bestimmten Oxydationsstufen reduziert wird, machen es besonders für solche Reduktionsprozesse geeignet, bei welchen die Substanz, um sie zu analysieren, mit zwei oder mehreren Reduktionsmitteln behandelt werden muß, deren Wirkung auf die Konstituenten verschieden ist. Die letzteren können dann durch Bestimmung der Gesamtreduktion in jedem Falle berechnet werden.

Dafs die Vanadinsäure unter bestimmten Bedingungen durch Bromwasserstoffsäure zu der vierwertigen Oxydationsstufe reduziert wird, wurde von HOLVESCHEIT,¹ und dafs die Reduktion bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure bis zur dreiwertigen Oxydationsstufe geführt werden kann, haben FRIEDHEIM und EULER,² GOOCH, CURTIS³ und STEFFAN⁴ gezeigt. Chromsäure dagegen wird sowohl durch Bromwasserstoffsäure, wie auch durch Jodwasserstoffsäure zu Chromsalz reduziert.⁵ Im Jahre 1895 haben FRIEDHEIM und EULER⁶ im Anschluß an ihre Arbeit über die Bestimmung der Vanadin- und Molybdänsäure vorgeschlagen, Vanadin- und Chromsäure nebeneinander durch eine Methode zu bestimmen, die auf der verschiedenen Reduktionswirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure beruht. Da aber keine experimentellen Daten gegeben wurden und sich in den nun verflossenen 13 Jahren niemand mit dem Thema beschäftigt hat, fühlte sich der Verfasser dieser Arbeit für berechtigt, die Brauchbarkeit dieser Methode zu untersuchen.

Der verwendete Apparat soll in Kürze beschrieben werden. Als Reduktionsgefäfs diente eine 100 ccm-Voitflasche, deren inneres Rohr mit einem kleinen Scheidetrichter verschlossen war, welcher erlaubte, die Säure in das Gefäfs fliefsen zu lassen und einen Strom von reinem Wasserstoffgas aus einem KIPPSchen Apparat eintreten zu lassen. An das äufsere Rohr der Flasche war eine DREXELSche

¹ Inaug.-Diss., Berlin 1890.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2067—2073.

³ *Amer. Journ. Sci.* 2, 156—162.

⁴ TREADWELL, *Quantitative Analyse*, S. 327.

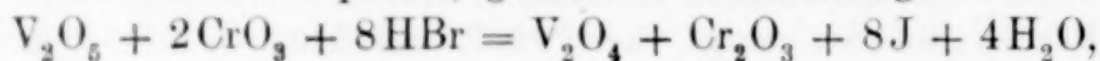
⁵ FARSÖE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1907, 308—310.

⁶ l. c.

Flasche angeschlossen, welche mit einer Will- und Varrentrapvorlage versehen war, welche beide als Absorptionsgefäße für das beim Prozeß freiwerdende Brom und Jod dienten.

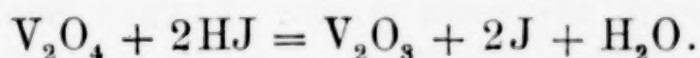
Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Eine bestimmte Menge von Natriumvanadat- und Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalt wurde in die Voitflasche gebracht, 1—2 g Kaliumbromid zugegeben, die Flasche mit dem Absorptionsapparat verbunden, welcher eine mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd alkalisch gemachte Kaliumjodidlösung enthielt und der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt. 15 oder 20 ccm einer konzentrierten Chlorwasserstoffsäure wurden durch den Scheidetrichter zufließen lassen und die Lösung 10 Minuten lang gekocht; nach dieser Zeit war die Reduktion stets beendet. Ein langsamer Strom von Wasserstoffgas wurde unterhalten, um ein „Zurücksteigen“ der Lösung aus der DREXELSchen Flasche zu verhüten. Der Apparat wurde auseinandergenommen, die Voitflasche in ein Becherglas mit kaltem Wasser gestellt, und die alkalische Lösung im Absorptionsapparat durch fließendes Wasser gekühlt. Der Inhalt der Vorlage wurde in die DREXELSche Flasche gespült und die darin enthaltene Lösung mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit einer ca. $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung titriert und der Überschufs nach Zusatz von Stärke mit 1 bis 2 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung zurücktitriert. Die Ergebnisse dieser Titration sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Es wurde wieder alkalische Kaliumjodidlösung in den Absorptionsapparat gebracht und letzterer mit der VOITSchen Flasche verbunden. Der Wasserstoffstrom wurde hindurchgeschickt und, nachdem alle Luft verdrängt war, der Apparat für einen Augenblick geöffnet, 1—2 g Kaliumjodid zur Lösung in die VOITSche Flasche gegeben und wieder verschlossen. Nun wurden durch den Scheidetrichter 10—15 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und 3 ccm sirupöser Phosphorsäure fließen lassen und die Lösung in dem Reduktionsgefäße bis auf ein Volumen von 10—12 ccm eingedampft. Der Absorptionsapparat wurde entfernt und gekühlt, Chlorwasserstoffsäure zugegeben und das freigemachte Jod mit ca. $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Ergebnisse dieser Titration sind unter II der Tabelle wiedergegeben. Es ist klar, daß das bei der ersten Titration gefundene Jod der Reduktion der Chrom- und Vanadinsäure entspricht, gemäß der Gleichung:



Ver- suchs- Nr.	Angew. V ₂ O ₅ als NaVO ₃ in g	Angew. CrO ₃ als K ₂ Cr ₂ O ₇ in g	(I) Na ₂ S ₂ O ₃ N/10· 1.031 in ccm	(II) Na ₂ S ₂ O ₃ N/10· 1.031 in ccm	Fehler auf V ₂ O ₅ berechnet in g	Fehler auf CrO ₃ berechnet in g
1	0.1523	—	16.20	16.22	(I) { ± 0.0000 (II) { + 0.0002	—
2	0.1523	—	16.19	16.20	(I) { - 0.0001 (II) { ± 0.0000	—
3	0.2031	—	21.59	21.58	(I) { - 0.0001 (II) { - 0.0002	—
4	0.1523	0.0685	36.08	16.22	+ 0.0002	- 0.0001
5	0.1523	0.0685	36.10	16.20	± 0.0000	± 0.0000
6	0.1523	0.0685	36.12	16.17	- 0.0003	+ 0.0002
7	0.1523	0.0685	36.07	16.20	± 0.0000	- 0.0001
8	0.1523	0.1370	56.00	16.17	- 0.0003	+ 0.0001
9	0.1523	0.1370	56.02	16.22	+ 0.0002	± 0.0000
10	0.1523	0.1370	56.03	16.19	- 0.0001	+ 0.0001
N/10·0.992 N/10·0.992 — anderer Gehalt an Na ₂ S ₂ O ₃ .						
11	0.2031	0.1370	63.82	22.46	± 0.0000	- 0.0001
12	0.2031	0.1370	63.80	22.48	+ 0.0002	- 0.0003
13	0.1016	0.0685	32.00	11.25	+ 0.0002	+ 0.0001
14	0.1016	0.0685	31.92	11.24	+ 0.0001	- 0.0001
15	0.1016	0.0685	31.90	11.25	+ 0.0002	- 0.0002
16	0.0508	0.0343	15.95	5.63	+ 0.0002	- 0.0001
17	0.0508	0.0343	15.95	5.62	+ 0.0001	- 0.0001

während im zweiten Fall die gefundene Jodmenge der Reduktion des Vanadintetroxyds zu Trioxyd entspricht:



Durch die zweite Titration ist daher die vorhandene Vanadinsäuremenge bestimmt und die Differenz zwischen der ersten und zweiten gibt die nötigen Daten zur Berechnung der Chromsäure.

Abgesehen von dem kleinen Fehler, der sich aus den Resultaten der Tabelle ergibt, geht klar hervor, daß Vanadin- und Chromsäure unter den oben angegebenen Bedingungen sicher nebeneinander durch die verschiedene Reduktionswirkung der Brom- und Jodwasserstoffsäure bestimmt werden können, indem man das in Freiheit gesetzte Halogen in Kaliumjodidlösung absorbiert und das Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1909.

Die Fällung des Kupfers als Kupferoxalat.

Von

F. A. GOOCH und H. L. WARD.¹

PETERS hat in einem Bericht aus dem hiesigen Laboratorium über die maßanalytische Bestimmung des Kupfers als Oxalat² nachgewiesen, daß aus Lösungen von Kupfersulfat das Kupfer als Oxalat mit Oxalsäure mit hinreichender Genauigkeit gefällt wird, vorausgesetzt, daß das Flüssigkeitsvolumen kein zu großes ist und der Betrag des in der Lösung vorhandenen Kupfers einen bestimmten Minimalwert übersteigt. Es wurde gezeigt, daß, wenn die Menge des vorhandenen Kupfers unter einen bestimmten Betrag herabsinkt, die Fällung gar nicht oder nur unvollständig eintritt. Es wurde ferner beobachtet, daß das Minimum mit der Konzentration des Fällungsmittels, der Oxalsäure, variierte und bis zu einem gewissen Grad von der Form abhängt, in welcher das Fällungsmittel zugegeben wird, in der Weise, daß das Minimum kleiner wird, wenn die Oxalsäure in krystallisierter Form zu der das Kupfer enthaltenden Lösung gegeben wird, als wenn gelöst. PETERS Beobachtungen über Wirkung, Konzentration und Form der zugegebenen Oxalsäure in 50 ccm Lösung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Minimalbetrag d. Kupfers, als Kupfersulfat, der vorhanden sein muß, damit fast vollständige Fällung eintritt	Angewandte Oxalsäuremenge		Flüssigkeitsvolumen
	Kryst.	in Lösung	
0.010	5	5 ³	50
0.025	2	3.5	50
0.040	1	—	50
0.050	0.5	—	50

¹ Ins Deutsche übertragen von F. KOHN-Berlin aus Amer. Journ. of Sci.

² Amer. Journ. Sci. 10 (1900), 359.

³ Gesättigte Lösung zu der in der kleinsten Menge Wasser gelöstem Kupfersalz gegossen.

Es wurde ferner beobachtet, daß wenn eine gesättigte Lösung von Oxalsäure, welche 0.1 g Oxalsäure auf 1 ccm enthält, langsam zu einem Tropfen der Kupferlösung, 0.0003 g Kupfer enthaltend, gegeben wurde, das zuerst gefällte Oxalat sich vollständig in 5 ccm des Fällungsmittels löst.

Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Oxalat empfiehlt PETERS ein Volumen von 50 ccm, mit 0.5—2 g krystallisierter Oxalsäure als Fällungsmittel auf 0.15 g Kupfer. Eine Vermehrung der Oxalsäuremenge über diesen Betrag hinaus bis zur Sättigung der Lösung ist scheinbar ohne Wirkung.

In bezug auf die Zeit, die zur Vollständigkeit der Fällung nötig ist, weist PETERS nach, daß wenn keine Salpetersäure hinzugefügt wird, die aus 50 ccm der heißen Lösung gefällten Niederschläge sofort oder nach dem Erkalten ohne Verluste filtriert werden können; wenn dagegen Salpetersäure hinzugefügt wird, muß die Mischung längere Zeit vor dem Filtrieren stehen, am besten über Nacht.

Die Tatsache, daß geringe Beträge des gefällten Kupferoxyds in einem genügenden Überschuss des Fällungsmittels wieder gelöst werden können, weist auf einen ziemlichen Grad von Löslichkeit des Niederschlages in Oxalsäure hin. Die Beobachtung, daß sehr beträchtliche Beträge von Kupferoxalat ungefällt bleiben, wenn nicht ein gewisses Minimum von Kupfersalz vorhanden ist, während die Fällung beinahe vollständig ist, wenn dieses Minimum erreicht ist, weist auf Übersättigung des Fällungsmittels an Kupferoxalat hin; die Übersättigungsfähigkeit der Lösung wird dagegen anscheinend durch eine größere Konzentration der Oxalsäure zurückgedrängt. Der Löslichkeitskoeffizient des Kupferoxalats setzt sich demnach aus wenigstens zwei Faktoren zusammen, von denen der eine von der normalen Löslichkeit in der zur Fällung verwendeten Oxalsäurelösung, der andere aber von der durch Übersättigung bedingten Löslichkeit abhängt. Damit kleine Kupfermengen gefällt werden, ist es notwendig, ein Mittel zu finden, die Übersättigungsfähigkeit der Lösung auszuschalten oder wenigstens einzuschränken; und damit sowohl kleine als auch große Mengen von Kupfer mit dem größtmöglichen Grad von Genauigkeit bestimmt werden können, ist es notwendig, die normale Löslichkeit des Oxalats unter den Fällungsbedingungen auf den kleinsten Betrag herabzusetzen. Die vorliegende Arbeit ist ein Bericht über das Studium der Versuchsbedingungen, unter welchen sowohl kleine als auch große Kupfermengen mittels der Oxalatmethode bestimmt werden können.

Die normale Löslichkeit des Kupferoxalats.

Es muß zuerst bemerkt werden, daß das Aussehen des gefällten Kupferoxalats von den Bedingungen, unter denen die Fällung erfolgt, abhängt. Wenn Oxalsäure zu einer kalten konzentrierten Kupferlösung gesetzt wird, ist das gefällte Kupferoxalat äußerst fein verteilt und neigt dazu durchs Filter zu gehen. Der aus heißer Lösung gefällte Niederschlag dagegen ist krystallinisch und kann leicht durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden. Die Löslichkeit des Niederschlages sowohl als auch die Trennungsmöglichkeit von der Flüssigkeit, hängt von den Fällungsbedingungen ab. Bei den verschiedenen Versuchen wurde in erster Linie dem Löslichkeitsgrad, des durch Fällung einer heißen wässerigen Lösung von neutralem Kupfersulfat oder Kupfernitrat mit Oxalsäure gebildeten Niederschlages und den kleinsten fällbaren Mengen Aufmerksamkeit zugewendet. Bei den in Tabelle 1 angegebenen Versuchen wurden bestimmte Mengen einer Kupfersalzlösung auf das angegebene Volumen verdünnt, bis zum Sieden erhitzt und mit krystallisierter Oxalsäure versetzt. Nachdem der Niederschlag über Nacht in Berührung mit der Lösung gestanden, wurde er auf einem Filtertiegel gesammelt und vorsichtig mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Der den Niederschlag enthaltende Tiegel wurde in ein Becherglas gebracht, mit ca. 200 ccm heißem Wasser, dem 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) zugesetzt wurde, bedeckt und ca. $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung bis zur Färbung zugesetzt. Für die Versuche A war reines Kupfersulfat verwendet worden; für die Versuche B wurde Kupfernitrat, welches durch Lösen von reinem elektrolytisch gefälltem Kupfer in Salpetersäure, Abdampfen des Säureüberschusses und Lösen in Wasser hergestellt worden war, verwendet. Der Gehalt der Lösungen an diesen Salzen wurde elektrolytisch an der rotierenden Kathode¹ bestimmt. Die verwendete Permanganatlösung war bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen, gegen $\frac{1}{10}$ -norm. arsenige Säure eingestellt worden, in der Weise, daß ein gemessenes Volumen derselben zu einer gewogenen Menge der zur Einstellung verwendeten arsenigen Säure gegeben wurde, Jodkalium zugefügt und der Überschufs an arseniger Säure bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat durch Jodlösung, welche ebenfalls auf arsenige Säure eingestellt war, zurücktitriert wurde. Die Differenz zwischen der verwendeten arsenigen Säure und der

¹ *Amer. Journ. Sci.* 15 (1903), 320.

durch die Jodlösung bestimmten ergibt den Wirkungswert des Permanganats.

Durch die ganze Reihe von Versuchen wächst der Versuchsfehler mit der Verdünnung. Dafs der Fehler, der bei der Titration sich ergibt, wirklich den ungefähren Kupferverlust angibt, wenigstens für kleinere Volumina, geht aus der Differenz hervor, welche sich in zwei Fällen, zwischen der titrimetrischen und der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers im Filtrat vom gefällten Oxalat ergab. Für ein Volumen von 10 ccm beträgt der durchschnittliche Fehler bei der Titration des, entweder aus der Sulfat- oder Nitratlösung gefällten Oxalats, 0.0002 g; für 50 ccm beträgt er 0.0011 g; für 100 ccm 0.0053 g; für 200 ccm 0.0203 g. Für ähnliche Konzentration des Kupfersalzes und der Oxalsäure steigt der Minderbetrag an Kupfer bei der Titration des gefällten Oxalats schneller als die Verdünnung, ein Umstand, der auf eine spezifische Wirkung des

Tabelle 1.
Wirkung der Konzentration in wässriger Lösung.

Angew. Kupfer in g	Volumen bei der Fällung in ccm	Angewandte Oxalsäure in g	Gefundenes Kupfer in g	Fehler in g	Durchschnitt- liche Fehler in g
A					
Versuche mit Kupfersulfat.					
0.0100	10	0.5	0.0097	-0.0003	0.0002
0.0100	10	0.5	0.0098	-0.0002	
0.0502	10	0.5	0.0500	-0.0002	
0.0502	50	2.0	0.0491	-0.0011	0.0012
0.0502	50	2.0	0.0491	-0.0011	
0.0504	50	2.0	0.0491	-0.0013 ¹	
0.0504	100	4.0	0.0468	-0.0036 ²	0.0052
0.0502	100	4.0	0.0448	-0.0054	
0.0502	100	5.0	0.0449	-0.0053	
0.0502	100	5.0	0.0437	-0.0065	
0.0506	200	10.0	0.0303	-0.0203	0.0203
B					
Versuche mit Kupfernitrat.					
0.0455	10	0.5	0.0457	+0.0002	0.0002
0.0570	50	2.0	0.056	-0.0009	0.0009
0.0455	100	5.0	0.0402	-0.0053	0.0056
0.0455	100	5.0	0.0395	-0.0060	

¹ Kupfer im Filtrat, elektrolytisch bestimmt = 0.0013 g.

² Kupfer im Filtrat, elektrolytisch bestimmt = 0.0039 g.

Wassers schliessen läßt, vielleicht Hydratisierung, welche die Löslichkeit beeinflussen würde, oder Hydrolyse, welche die Zusammensetzung des Kupferoxalats verändert.

Dafs Zeit und Temperatur bei mäfsiger Verdünnung der neutralen Kupfersalzlösung bei der Fällung von keinem wesentlichen Einflufs sind, erwies PETERS dadurch, dafs er Fällungen von 50 ccm heifser Lösung ohne nennenswerte Verluste entweder sofort und heifs oder nach dem Abkühlen der Lösung filtrieren konnte. Die Versuche der Tabelle 2 zeigen zusammenfassend, dafs die aus heifser oder kalter Lösung gefällten Niederschläge nach langem Stehen denselben Grad von Löslichkeit aufweisen.

Tabelle 2.

Einflufs der Temperatur auf die Fällung und Titration nach Stehenlassen über Nacht

Angew. Kupfer in g	Volum. in ccm	Oxal- säure in g	Gefund. Kupfer in g	Fehler in g	Fällung	Filtration
0.0502	50	2.0	0.0491	0.0011	heifs	kalt
0.0502	50	2.0	0.0492	0.0010	„	heifs
0.0502	50	2.0	0.0490	0.0012	kalt	„
0.0502	50	2.0	0.0491	0.0011	„	kalt

Ist der scheinbare Verlust an durch Oxalsäure gefälltem Kupferoxalat irgendwie auf Hydrolyse des normalen Oxalats und Bildung eines basischen Oxalats als Produkt der hydrolytischen Wirkung zurückzuführen, so sollte es möglich sein, solch einem offenbaren Verlust durch Vermehrung der freien Säure in der Lösung vorzubeugen, indem dadurch die Hydrolyse vermieden wird, vorausgesetzt, dafs die Löslichkeit des normalen Oxalats dadurch nicht gröfser wird. Die Versuche zeigen, dafs oberhalb eines ziemlichen Grades der Konzentration die Ergebnisse durch Verwendung von Oxalsäure über den Sättigungspunkt der Lösung hinaus nicht beeinflusst werden. Es erschien daher von Bedeutung, der Wirkung stärkerer Säuren auf die Fällung Aufmerksamkeit zu schenken. Die Tabelle 3 gibt nähere Angaben über die Versuche, bei denen die Menge der freien Säure durch Zugabe von freier Schwefelsäure oder freier Salpetersäure zu der Lösung des Kupfersalzes vor der Fällung mit Oxalsäure vergrößert wurde. Diese Versuche wurden unter sonst gleichen Bedingungen wie die der Tabelle 1 durchgeführt. Das Kupfersulfat

wurde in Lösungen von bekanntem Gehalt angewendet. Die Kupfernitratlösung wurde für jeden einzelnen Versuch durch Lösen von gewogenen Mengen elektrolytischen Kupfers in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne, Befeuchten des Rückstandes mit einem Tropfen Salpetersäure und Lösen in Wasser hergestellt.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Tabelle 3 mit den Ergebnissen der entsprechenden Versuche in Tabelle 1 zeigt die Tatsache, daß der scheinbare Verlust wirklich durch die Gegenwart von selbst sehr kleinen Mengen von Schwefelsäure oder Salpetersäure in der

Tabelle 3.
Die Wirkung freier Säure.

Angew. Cu in g	Flüssig- keitsvol. in ccm	Verw. Oxalsäure in g	Vol. d. H_2SO_4 oder HNO_3 in ccm	Gef. Cu in g	Fehler in g	Durchschnittl. Fehler in g	
A							
Zur Fällung verw. Volumen ca. 100 ccm.							
H_2SO_4							
0.0502	100	4.0	0.1	0.0454	-0.0048	} -0.0024	
0.0502	100	4.0	0.5	0.0481	-0.0021		
0.0502	100	4.0	1.0	0.0484	-0.0018		
0.0502	100	4.0	2.0	0.0474	-0.0028		
0.0502	100	4.0	2.0	0.0481	-0.0021		
HNO_3							
0.0515	100	4.0	0.1	0.0499	-0.0016	} -0.0031	
0.0530	100	4.0	0.1	0.0505	-0.0025		
0.0502	100	4.0	0.1	0.0471	-0.0031		
0.0502	100	4.0	0.1	0.0472	-0.0030		
0.0502	100	5.0	5.0	0.0471	-0.0031		
0.0502	100	5.0	5.0	0.0468	-0.0034		
0.1500	100	2.0	0.1	0.1476	-0.0024		
0.2377	100	4.0	0.1	0.2356	-0.0021		
0.2530	100	4.0	0.1	0.2497	-0.0033		
0.2897	100	4.0	0.1	0.2880	-0.0067		
B							
Zur Fällung verw. Volumen 50 ccm.							
0.1333	50	4.0	0.1	0.1327	-0.0006	} -0.0006	
0.1366	50	2.0	0.1	0.1360	-0.0006		
0.1443	50	2.0	0.1	0.1434	-0.0009		
0.2388	50	2.0	0.1	0.2384	-0.0004		
0.0502	50	2.0	4.0	0.0494	-0.0008		
0.0504	50	4.0	25.0	0.0491	-0.0013	} -0.0013	
0.0504	50	4.0	40.0	0.0487	-0.0017		

Lösung herabgemindert wird, während, innerhalb gewisser Grenzen, die Zugabe von mehr Säure keine weitere Wirkung hervorruft. Bei höherer Verdünnung ist die Wirkung der freien Säure sehr deutlich. Bei 100 ccm Volumen wurde der durchschnittliche Fehler, den Tabelle 1 aufweist, durch Zugabe von 0.1—5 ccm Salpetersäure und 0.5—2 ccm Schwefelsäure halbiert. Bei geringerem Volumen als 50 ccm ist die Wirkung nicht so deutlich, aber immer noch zu beobachten. Diese Ergebnisse sprechen sehr für die Hypothese, daß die Hydrolyse des Kupferoxalats rascher ansteigt als die Verdünnung und daß der Neigung zur Bildung eines basischen Salzes durch die Gegenwart starker Säuren bis zu einem hohen Grad Einhalt getan werden kann. Selbst sehr große Mengen von Salpetersäure bringen eine überraschend kleine Vermehrung der Löslichkeit des Oxalats hervor.

Fehler, welche durch die Löslichkeit des Kupferoxalats verursacht werden, können offenbar durch Verringerung des Volumens der Oxalsäurelösung, in welcher die Fällung vorgenommen wird, eingeschränkt werden; eine zu große Konzentration führt gleichfalls leicht zu Fehlern, welche dadurch veranlaßt werden, daß der Niederschlag mechanisch Oxalsäure einschließt. Der natürlichste Weg zu einer starken Verringerung des Volumens der wässrigen Lösung ist die Verringerung der Lösungsfähigkeit eines größeren Flüssigkeits-

Tabelle 4.

Die Wirkung von Alkohol.

Angew. Cu in g	Flüssigk. Vol. in ccm	% Alkoh. in der Lösung	Angew. Oxalsäure in g	Vorh. Salpetersäure in ccm	Gef. Cu in g	Fehler in g
----------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	----------------------------------	--------------------	----------------

A

Fällung bei Abwesenheit von HNO_3 .

0.0502	100	20	1.0	—	0.0492	—0.0010
0.0502	100	20	2.0	—	0.0491	—0.0011
0.0502	100	40	2.0	—	0.0491	—0.0011
0.0502	50	50	2.0	—	0.0499	—0.0003
0.0502	50	50	2.0	—	0.0499	—0.0003

B

HNO_3 in der Lösung vorhanden.

0.0502	100	20	1.0	5	0.0493	—0.0009
0.0502	100	20	2.0	5	0.0491	—0.0011
0.0502	100	40	4.0	5	0.0497	—0.0005
0.0502	50	40	2.0	2	0.0497	—0.0005

volumens durch teilweisen Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel, welche weniger von dem gebildeten Niederschlag imstande sind zu lösen. Die Versuche in Tabelle 4 wurden ausgeführt, um die Wirkung des Alkohols zu studieren, wie GIBBS vorschlug.¹ Die unter A wiedergegebenen Resultate zeigen die Wirkung des Alkohols ohne Salpetersäure, die unter B wiedergegebenen zeigen die Wirkung des Alkohols bei Anwesenheit von Salpetersäure.

Es geht klar hervor, daß die Anwesenheit von Alkohol die Resultate, verglichen mit denen, welche bei gleicher Verdünnung mit Oxalsäurelösung mit oder ohne Salpetersäure erhalten wurden, verbessert; und, da die Wirkung der Salpetersäure in der wässerigen Lösung darauf beruht, die Bildung eines basischen Salzes zu verhüten, scheint es, daß der Alkohol nicht nur den Niederschlag unlöslicher macht, sondern auch die Hydrolyse hintanhält. In einem Volumen von 100 ccm, 20% Alkohol enthaltend, war der Fehler annähernd 0.0010 g; und für ein Volumen von 50 ccm, 50% Alkohol enthaltend, ist der Fehler auf 0.0003 g herabgestiegen. Die Wirkung der neben dem Alkohol vorhandenen Salpetersäure ist nicht bemerkenswert.

Bei den weiteren Versuchen wurde gefunden, daß der Zusatz von Essigsäure, den auch CLASSEN² vorschlug, noch wirksamer ist als der von Alkohol oder von Alkohol mit Salpetersäure. In Tabelle 5 sind die näheren Angaben über die Versuche gegeben, bei welchen der Niederschlag von Kupferoxalat bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen von Essigsäure gefällt wurde. Wenn beträchtliche Mengen von Kupfer vorhanden sind, sind die aus Essigsäure enthaltenden Lösungen gefällten Niederschläge sehr fein verteilt und deshalb schwer zu filtrieren. Dagegen sind die Fällungsbedingungen günstiger, wenn neben der Essigsäure noch kleine Mengen von Salpetersäure vorhanden sind. Die Ergebnisse der Versuche, bei denen Essigsäure und Salpetersäure verwendet wurden, sind in der Tabelle wiedergegeben. Die Ergebnisse der Versuche, bei denen Schwefelsäure neben Essigsäure zugegen war, sind ebenfalls beigelegt.

Aus diesen Angaben geht klar hervor, daß Essigsäure, wenn in einer Menge von 25% der Lösung vorhanden, in 100 ccm ungefähr dieselbe Wirkung hat wie Alkohol und wenn zu 50%

¹ *Amer. Journ. Sci.* 4 (1867), 14.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1316.

Tabelle 5.
Wirkung der Essigsäure.

Angew. Cu in g	Flüssigkeits- volumen in ccm	% Essig- säure	Angew. starke Säure in ccm	Angew. Oxalsäure in ccm	Gef. Cu in g	Fehler in g
A						
Bei Gegenwart von Essigsäure gefällt.						
0.0511	100	25	—	2.0	0.0502	−0.0009
0.0511	100	33	—	2.0	0.0504	−0.0007
0.0511	100	50	—	4.0	0.0510	−0.0001
0.1533	100	50	—	4.0	0.1530	−0.0003
B						
Bei Gegenwart von Essig- und Salpetersäure gefällt.						
0.0511	105	50	5	4.0	0.0510	−0.0001
0.0511	110	50	10	4.0	0.0506	−0.0005
0.0511	100	50	10	4.0	0.0510	−0.0001
0.1530	100	50	10	4.0	0.1529	−0.0001
0.1530	100	50	10	4.0	0.1530	−0.0000
C						
Bei Gegenwart von Essig- und Schwefelsäure gefällt.						
0.0511	100	50	5	2.0	0.0508	−0.0003
0.0511	100	50	10	2.0	0.0413	−0.0098
0.0511	100	50	10	4.0	0.0512	+0.0001
0.0511	100	50	10	4.0	0.0513	+0.0002

vorhanden, vermindert sie sogar die Lösungsfähigkeit für das Oxalat noch weiter. Die Anwesenheit von Salpetersäure in einer Konzentration von 10⁰/₀ des ganzen Volumens hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit. 10⁰/₀ des ganzen Flüssigkeitsvolumens Schwefelsäure ist ohne bemerkenswerten Erfolg auf die Löslichkeit des Kupferoxalats, vorausgesetzt die Oxalsäure ist auch im Verhältnis von 4 g auf 100 ccm Flüssigkeit vorhanden. Die Behandlung mit Oxalsäure in einer Lösung von 50⁰/₀ Essigsäure mit oder ohne Salpetersäure bis zu 10⁰/₀ des Volumens, ist, wie klar aus den Tatsachen hervorgeht, von den studierten Verfahren das beste, um eine vollständige Fällung des Kupferoxalats in günstiger Beschaffenheit zu erzielen; vorausgesetzt jedoch, daß das Kupfer in einer Menge vorhanden ist, die genügend ist, um die Übersättigung aufzuheben, wir können annehmen in einer Menge von 0.0500 g.

Verhütung der Übersättigung.

Es wurden verschiedene Mittel versucht, um die Übersättigung des Fällungsmittels mit kleinen Mengen von Kupferoxalat zu ver-

hüten. Über diese Versuche gibt die untenstehende Tabelle 6 Auskunft.

A. Die übersättigte Lösung wurde zum Gefrieren gebracht und die Masse geschmolzen, entsprechend einem Verfahren, das erfolgreich angewendet wurde, um das Absitzen von kleinen Mengen Ammoniummagnesiumphosphat¹ zu beschleunigen. B. Die übersättigte Lösung

Tabelle 6.

Fällung von kleinen Kupfermengen.

Angew. Cu in g	Flüssigk.- Volumen in ccm	Oxal- säure in g	Alkohol bei der Fällung in ccm	Essigs. bei der Fällung in ccm	Salpeters. bei der Fällung in ccm	Gef. Cu in g	Fehler in g
A							
Wirkung des Ausfrierens, Schmelzens und Kochens.							
0.0010	50	1.0	—	—	—	keines	—
0.0020	50	1.0	—	—	—	0.0005	—0.0015
0.0030	50	1.0	—	—	—	0.0024	—0.0006
0.0040	50	1.0	—	—	—	0.0030	—0.0010
0.0050	50	1.0	—	—	—	0.0039	—0.0011
0.0100	50	1.0	—	—	—	0.0088	—0.0012
0.0200	50	1.0	—	—	—	0.0188	—0.0012
0.0502	50	1.0	—	—	—	0.0490	—0.0012
B							
Wirkung des Verdampfens zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit 50 ccm H ₂ O.							
0.0010	50	1.0	—	—	—	0.0004	—0.0006
0.0020	50	1.0	—	—	—	0.0018	—0.0002
0.0030	50	1.0	—	—	—	0.0027	—0.0003
0.0040	50	1.0	—	—	—	0.0036	—0.0004
0.0100	50	1.0	—	—	—	0.0095	—0.0005
0.0200	50	1.0	—	—	—	0.0196	—0.0004
0.0502	50	1.0	—	—	—	0.0499	—0.0005
C							
Fällung in 50%igem Alkohol.							
0.0010	50	2.0	25	—	—	keines	—
0.0020	50	2.0	25	—	—	"	—
0.0030	50	2.0	25	—	—	0.0015	—0.0015
0.0040	50	2.0	25	—	—	0.0020	—0.0020
0.0050	50	2.0	25	—	—	0.0016	—0.0034
0.0100	50	2.0	25	—	—	0.0085	—0.0015
0.0200	50	2.0	25	—	—	0.0198	—0.0002
0.0502	50	2.0	25	—	—	0.0499	—0.0003

¹ GOOCH und PHELPS, *Amer. Journ. Sci.* **22** (1906), 488.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Angew. Cu in g	Flüssigk.- Volumen in ccm	Oxal- säure in g	Alkohol bei der Fällung in ccm	Essigs. bei der Fällung in ccm	Salpeters. bei der Fällung in ccm	Gef. Cu in g	Fehler in g
D							
Fällung in Essigsäure. Vol. 50 ccm; 50 %ige Essigsäure.							
0.0010	50	2	—	25	—	0.0010	0.0000
0.0020	50	2	—	25	—	0.0021	+0.0001
0.0031	50	2	—	25	—	0.0027	-0.0004 ¹
0.0041	50	2	—	25	—	0.0041	0.0000 ¹
0.0051	50	2	—	25	—	0.0049	-0.0002 ¹
0.0102	50	2	—	25	—	0.0098	-0.0004 ¹
0.0204	50	2	—	25	—	0.0098	-0.0006 ¹
0.0511	50	2	—	25	—	—	— ²
0.0010	50	2	—	25	5	0.0010	0.0000
0.0020	50	2	—	25	5	0.0021	+0.0001
0.0031	50	2	—	25	5	0.0033	+0.0002
0.0041	50	2	—	25	5	0.0042	+0.0001
0.0051	50	2	—	25	5	0.0043	-0.0002
0.0102	50	2	—	25	5	0.0103	+0.0001
0.0204	50	2	—	25	5	0.0204	+0.0000
0.0511	50	2	—	25	5	0.0512	+0.0001
Vol. 100 ccm; 50 %ige Essigsäure.							
0.0010	100	4	—	50	3	0.0010	0.0000 ³
0.0020	100	4	—	50	3	0.0021	+0.0001 ³
0.0031	100	4	—	50	5	0.0031	0.0000
0.0041	100	4	—	50	5	0.0041	0.0000
0.0051	100	4	—	50	5	0.0051	+0.0002
0.0102	100	4	—	50	5	0.0103	+0.0001
0.0204	100	4	—	50	5	0.0196	-0.0008 ⁴
0.0511	100	4	—	50	5	0.0510	-0.0001
Vol. 150 ccm; 2—3 %ige Essigsäure.							
0.0010	150	4	—	100	—	0.0013	+0.0003
0.0010	150	4	—	100	5	0.0012	+0.0002

wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. C. Alkohol wurde zur Lösung des Kupfersalzes gegeben bevor die Fällung mit Oxalsäure vorgenommen wurde. D. Die Fällung mit Oxalsäure wurde in 50 % Essigsäure vorgenommen.

¹ Filtriert schlecht.

² Filtrieren unmöglich.

³ Fällung langsam.

⁴ Filtriert schlecht.

Aus diesen Angaben geht hervor, erstens, dafs bei der Fällung aus einem Volumen von 50 ccm, Frierenlassen, Schmelzen und Kochen die Übersättigung verhütet wird, das erhaltene Oxalat im Verhältnis von ungefähr 0.0011 g auf 50 ccm Lösung löslich ist; zweitens, dafs bei Fällung aus 50 ccm, Abdampfen zur Trockne und Extraktion mit demselben Volumen Wasser, das Kupfer bis auf 0.0004 g gefällt wird; drittens, dafs durch Behandlung mit Oxalsäure in 50% Alkohol vorhandenen Kupfermengen von weniger als 0.0200 g, 0.0020 g nicht gefällt werden, während bei Mengen, welche gröfser sind als 0.0200 g, das Kupfer fast vollständig gefällt wird; und viertens, dafs aus Volumen von 50 oder 100 ccm, 50% iger Essigsäure, das Kupferoxalat vollständig gefällt wird, die Gegenwart von Salpetersäure bis zu 10% das Filtrieren erleichtert, ohne die Löslichkeit zu beeinflussen, während bei einem Volumen von 150 ccm die Fällung vollständig ist, vorausgesetzt, dafs die Essigsäure $\frac{2}{3}$ des Volumens beträgt.

Das beste und bequemste Verfahren zur Fällung von sowohl kleinen, als auch gröfseren Mengen Kupferoxalat in günstiger Form besteht demnach darin, 2 oder 4 g Oxalsäure auf 50 oder 100 ccm einer Lösung des Kupfersalzes in 50% Essigsäure, welche noch 5 bis 10% Salpetersäure enthält, anzuwenden. Die Titration des gewaschenen Oxalats mit Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure ergibt eine sehr genaue Bestimmung des Kupfers.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1909.

Die Natur der Blei-Palladiumlegierungen.

Von

N. A. PUSCHIN und N. P. PASCHSKY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Aus der Tatsache, daß das Analogon des Palladiums — das Platin mit Blei mindestens zwei bestimmte chemische Verbindungen: das Bleiplatinid PbPt und das Halbplatinid Pb_2Pt bildet,² konnte man folgern, daß auch Palladium mit Blei chemische Verbindungen liefert. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Annahme.

Die Literaturangaben über die Frage nach der Natur der Blei-Palladiumlegierungen sind leider ziemlich spärlich. Bis 1907 lag nur eine einzelne Angabe von BAUER³ vor über die Bildung einer krystallinischen, schwer schmelzbaren Verbindung Pd_3Pb mit dem spez. Gew. von 11.255; diese Verbindung vermag, im Gegensatz zum reinen Palladium, Wasserstoff nicht zu absorbieren. Im Jahre 1907, als wir die vorliegende Untersuchung begonnen haben, erschien eine ziemlich eingehende Abhandlung von RUER,⁴ der bei der Untersuchung des Schmelzdiagrammes der Blei-Palladiumlegierungen zum Schlusse gelangte, daß diese beiden Metalle eine Reihe von Verbindungen und zwar Pd_3Pb (Maximum auf der Schmelzkurve) bereits früher von BAUER angegeben, und außerdem die Verbindungen Pd_2Pb , PdPb und PdPb_2 (das zweite Maximum auf der Schmelzkurve) miteinander bilden. Die Existenz dieser letzteren Verbindung des Halbpalladides des Bleies Pb_2Pd wurde auch durch

¹ Aus den Berichten des St. Petersburger Polytechnischen Institutes IX ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

² N. PUSCHIN u. P. LESCHZENKO, *Journ. russ. chem. Ges.* **1909**, 23; *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 34.

³ BAUER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4** (1871), 451; *Jahresber.* **1871**, 317.

⁴ RUER, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 345.

die Untersuchung der elektrischen Potentiale der Blei-Palladiumlegierungen bestätigt.

Zur Herstellung solcher Legierungen wurde eine gewogene Menge beider Metalle unter einer Schicht von $\text{LiCl} + \text{KCl}$ oder BaCl_2 geschmolzen, und die geschmolzene Masse in Stäbchenformen gegossen.

Das Stäbchen samt reinem Blei wurde in ein H-förmiges mit $\frac{1}{1}$ -norm. Bleinitratlösung gefülltes Gefäß eingetaucht, so daß das Potential sämtlicher Legierungen gegenüber demjenigen des reinen Bleis gemessen werden konnte. In jedem einzelnen Falle wurden die Messungen während einiger Stunden fortgeführt, solange bis man mit Sicherheit feststellen konnte, daß die Potentialdifferenz, die sich gewöhnlich mit der Zeit änderte, denjenigen konstanten Wert, dem sie sich asymptotisch näherte, erreicht hatte. Das Meßverfahren selbst, wie auch verschiedene andere Einzelheiten vom methodischen Charakter blieben dieselben, wie bei N. A. PUSCHIN in seiner Abhandlung: „Das Potential und die Natur der Metallegierungen“.¹ Die beistehende Tabelle und das Diagramm charakterisieren die Untersuchungsergebnisse:

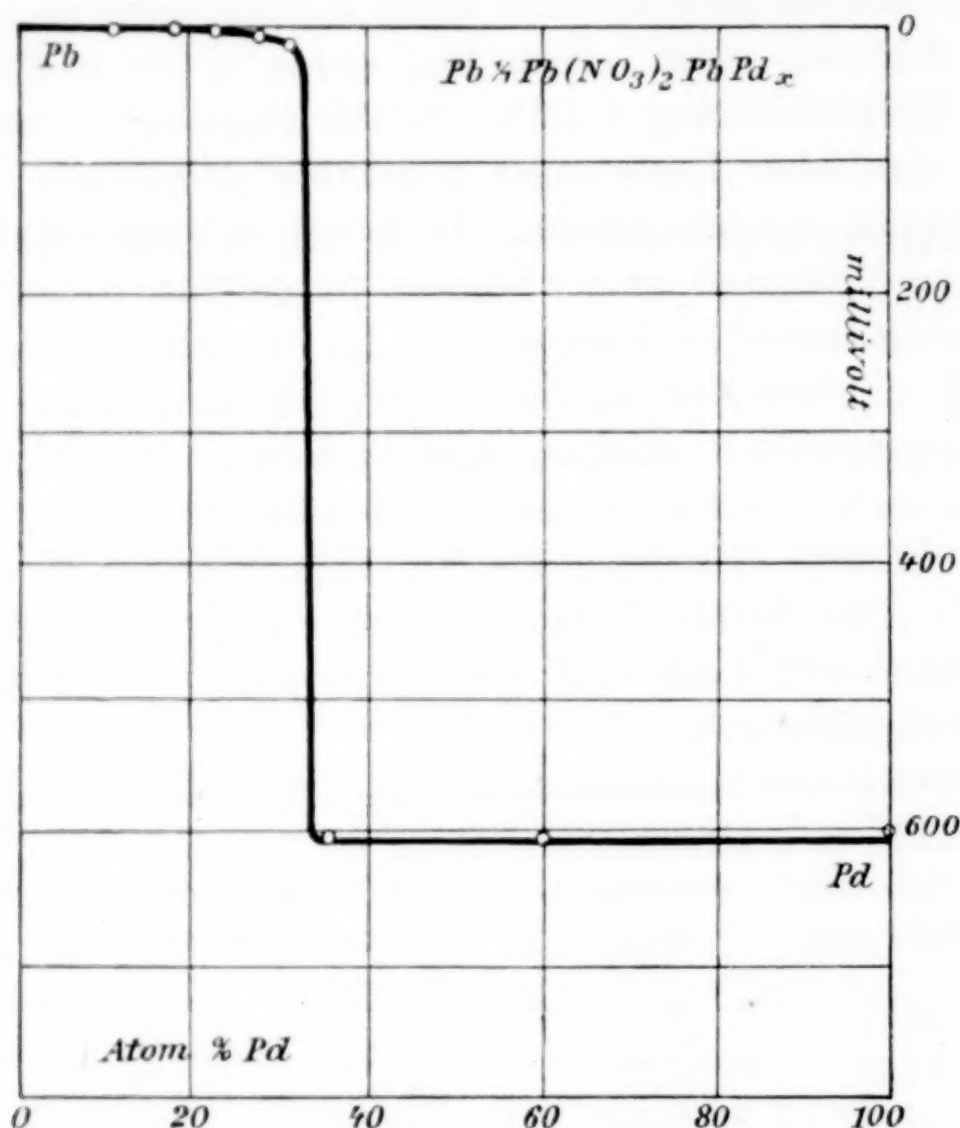
Nr.	Gewicht der angewandten Metalle in g	Gewicht des Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Stdn.	Gehalt an Pd in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	27.11	27.10	25	12	2
2	17.71	17.70	20	18	2
3	13.95	13.94	22	23	2
4	11.73	11.73	8	28	5
5	10.95	10.94	17	31	10
6	9.52	9.48	20	35	605
7	9.48	9.47	23	45	640
8	6.50	6.49	20	60	605
9	—	—	22	100	600

Aus der Tabelle und dem Diagramm ist ersichtlich, daß sämtliche Blei-Palladiumlegierungen sich ihrem Potentialwerte nach in zwei Kategorien einteilen lassen. Legierungen, die weniger als 33 Atomprozent Palladium enthalten, haben ein Potential, das demjenigen des reinen Bleis sehr nahe kommt.

Dagegen weisen Legierungen, die mehr als 33 Atomprozent Pd enthalten, mit reinem Blei eine sehr erhebliche Potentialdifferenz — über 600 Millivolt — auf, so daß auf der Potentialkurve eine scharfe

¹ Journ. russ. chem. Ges. 1907, 32—39.

Diskontinuität sich beobachten läßt, welche die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung¹ von Palladium mit Blei, und zwar das Halbpalladid des Bleis Pb_2Pd charakterisiert. Bezüglich der Änderung der Potentialwerte der Legierungen mit der Zeit ist



hervorzuheben, daß Legierungen mit einem Gehalt von mehr als 33 Atomprozent Pd sofort nach der Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz mit reinem Blei von 350—400 Millivolt aufwiesen. Letztere begann sofort anzuwachsen, zuerst rasch, nachher langsamer, wobei sie sich asymptotisch dem Werte von 605—640 Millivolt näherte, den sie nach 8—10 Stunden erreichte.

Legierungen mit 12, 18 und 23 Atomprozent Pd gaben selbst nach 24 Stunden eine Potentialdifferenz, die 2 Millivolt nicht überstieg. Etwas merklicher waren die Änderungen bei den Legierungen mit 28 und 31 Atomprozent Pd. Die erstere gab mit reinem Blei nach 8 Stunden eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt, die letztere zeigte nach 17 Stunden eine Potentialdifferenz von 10 Millivolt — ein Wert, der sehr gering ist im Vergleich mit den 600 Milli-

¹ Journ. russ. chem. Ges. 1907, 25.

volt, die eine Legierung, welche bloß 4 Atomprozent Pd mehr enthielt, nach 10 Stunden aufwies.

Das Potential des reinen Palladiums änderte sich auch mit der Zeit. Sofort nach der Herstellung des Elementes $\text{Pb} \mid \frac{1}{1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pd}$ wurde eine elektromotorische Kraft von 760 Millivolt erhalten. Während 2 Stunden nahm sie allmählich bis zu 880 Millivolt zu, und diesen Wert behielt sie gegen 3 Stunden, daraufhin nahm sie langsam ab, indem sie sich dem Werte von 600 Millivolt näherte, welcher Wert sowohl für das Halbpalladid Pb_2Pd , wie auch für die übrigen palladiumreicheren Legierungen charakteristisch ist.

Aus dem Vorangehenden folgt unzweifelhaft, daß die Untersuchung des elektrischen Potentials der Blei-Palladiumlegierungen auf die Existenz einer Verbindung zwischen Blei und Palladium — nämlich des Halbpalladides des Blei Pb_2Pd — deutlich hinweist.

St. Petersburg, Elektrotechnisches Institut. Laboratorium für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1909.

Über die Analyse der Borsäure.

Von

R. MANDELBAUM.

Mit 1 Figur im Text.

Trotz der zahlreichen Vorschläge besaß man bisher für die quantitative Bestimmung der Borsäure keine einwandfreie Methode. So geht z. B. aus den kritischen Abhandlungen von REISCHLE¹ und THADDEEFF² hervor, daß zur genauen gravimetrischen Bestimmung der Borsäure keine geeignete Wägungsform bekannt ist, während die acidimetrische Bestimmung wegen des bekanntlich sehr schwach sauren Charakters der Borsäure zu ungenauen Resultaten führt.

Eine neue Grundlage für die Titration der Borsäure ergab sich aus den Arbeiten von R. T. THOMSON³ über die Einwirkung mehrwertiger Alkohole auf die Acidität der Borsäure. Er schlug vor, die Borsäure in zu untersuchenden Boraten durch eine der Base entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure mit Benutzung von Methylorange als Indicator freizumachen und dann nach Zugabe von 30 Volumprozent Glycerin und Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge zu titrieren. Unter dieser Bedingung reagiert die Borsäure als starke einbasische Säure. L. BARTHE⁴ erhielt mit dieser Methode nur bei Abwesenheit von Alkohol, der den Farbumschlag verzögert, genaue Resultate.

Einen bemerkenswerten Fortschritt machte v. SPINDLER,⁵ indem er in zu untersuchenden Boraten die Borsäure durch Phosphorsäure in Freiheit setzte und nach Zugabe von Methylalkohol — nach

¹ *Z. anorg. Chem.* **4**, 111.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **36**, 568.

³ *Journ. Soc. Chem. Ind.* **12** (1893), 433. Ref.: *Chem. Centrbl.* **1893** II, 287; vgl. KLEIN, *Compt. rend.* **86** (1878), 826 und LAMBERT, *Compt. rend.* **108**, 1016, 1017.

⁴ Ref.: *Chem. Centrbl.* **1894** I, 604; (vgl. JÖRGENSEN, *Zeitschr. angew. Chem.* **97**, 5).

⁵ *Chemiker Ztg.* **1905**, 587.

ROSENBLADT (Ref.: Z. anal. Ch. **26**, 118) — als Methylborat in eine Vorlage destillierte. Dem Destillat wurde kohlensäurefreie, überschüssige $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge zugegeben, der Methylalkohol möglichst abdestilliert und der Rückstand mit 50 Volumprozent säurefreiem Glycerin versetzt. Unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator wurde der Überschuss der Natronlauge mit $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure bestimmt.

Versuche.

Diese Methode v. SPINDLERS, deren Veröffentlichung zeitlich mit meinen Versuchen, die Borsäure zu bestimmen, zusammenfiel, schien mir für meine Zwecke sehr geeignet zu sein. Zuerst überzeugte ich mich, daß die Titration reiner Borsäure bei Gegenwart von Glycerin vorzügliche Resultate liefert, und fand hierbei im Gegensatz zu BARTHE, daß Alkohol den Farbumschlag nicht beeinflusst. Als ich nun aber versuchte, nach v. SPINDLER die Borsäure aus einem Borat mit Hilfe von absolutem Methylalkohol zu isolieren, trat bei der Destillation infolge von Siedeverzügen außerordentlich heftiges Stossen auf, gegen das die gewöhnlichen Hilfsmittel versagten. Diese Siedeverzüge ließen sich in ihrer Heftigkeit einigermaßen mildern durch ständiges Erschüttern des Destillationsgefäßes mit einem elektrischen Hammer, so daß wenigstens einige Analysen durchgeführt werden konnten. Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

Angew. Borax in g	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH in ccm	Berechnet in g	Gefunden in g	Bo_2O_3 in %	Fehler in g	Fehler in %
1. 0.1804	18.55	0.0662	0.0649	35.99	-0.0013	-0.65
2. 0.1950	20.50	0.0714	0.0718	36.79	+0.0004	+0.15
3. 0.3341	35.50	0.1224	0.1243	37.19	+0.0019	+0.55
4. 0.1620	17.40	0.0593	0.0609	37.59	+0.0016	+0.95
5. 0.2433	25.40	0.0891	0.0889	36.54	-0.0002	-0.10
6. 0.3191	33.55	0.1169	0.1174	36.79	+0.0005	+0.15
			theor.	36.64		

Die Analysenresultate zeigen deutlich, daß es nicht möglich ist, mit Sicherheit stimmende Zahlen zu erhalten. Die Fehler betragen bis zu 1% der vorhandenen Borsäure. Aber selbst die Resultate, die innerhalb erlaubter Fehlergrenzen liegen, müssen nicht absolut richtig sein, da sie durch Kompensation der Fehler, die durch Borsäureverlust und durch Kohlensäureaufnahme der Natronlauge bedingt werden, entstanden sein können.

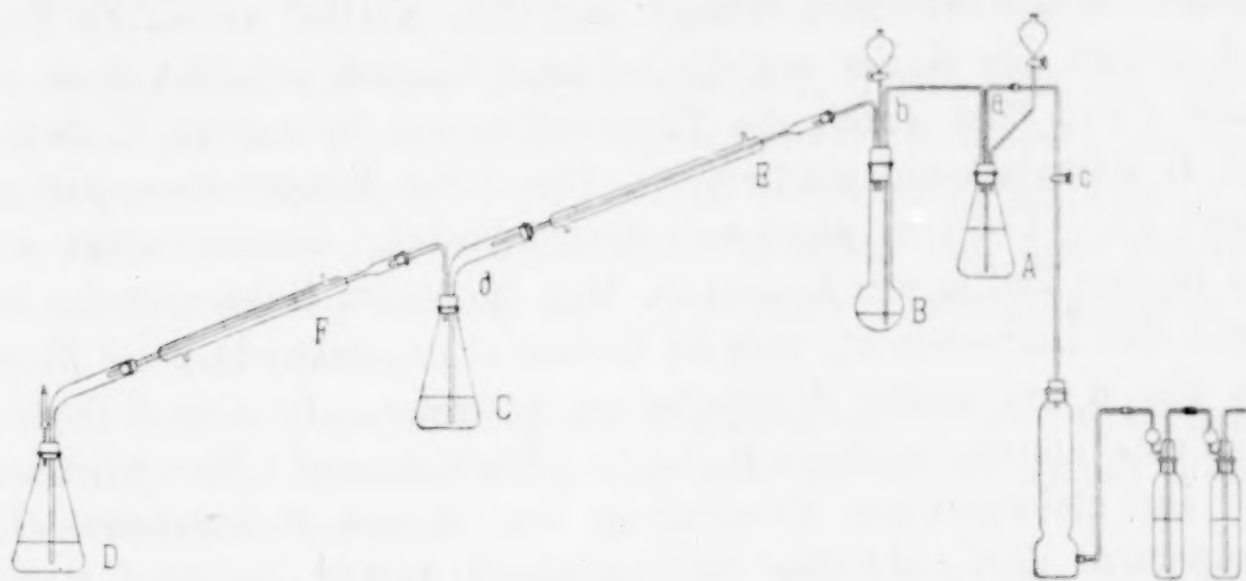
Sollte aber diese Methode nicht nur für Nahrungsmittelunter-

suchungen, für die sie speziell ausgearbeitet ist, sondern auch für die Zwecke der Mineralanalyse brauchbar sein, so mußte vor allem ein Weg gefunden werden, die störenden Siedeverzüge vollständig zu verhindern. Am einfachsten schien es, ein indifferentes Gas in die siedende Flüssigkeit einzuleiten. Bei diesem Versuch wurde als weitere Verbesserung das Methylborat, um Borsäureverlust zu vermeiden, direkt unter Natronlauge aufgefangen und die Vorlage mit einem Natronkalkrohr versehen. Der Erfolg war außerordentlich zufriedenstellend. Doch ergaben die Analysenresultate zu hohe Werte, die nur durch Aufnahme von Kohlensäure in die Natronlauge herrühren konnten. Zum Schutze der Natronlauge wurde nun an die erste Vorlage eine zweite angegliedert, damit der bei der Titration lästige Methylalkohol abdestilliert werden konnte, ohne daß man den Apparat öffnen mußte.

Durch diese beiden Neuerungen waren die Fehlerquellen, welche durch Borsäureverlust und durch Kohlensäureaufnahme bedingt waren, eliminiert. Es handelte sich nun noch darum, die Zeitdauer der Analyse zu verkürzen. Bisher wurde der absolute Methylalkohol in Teilen von 10 ccm zugegeben und möglichst vollständig abdestilliert. Dies brachte namentlich durch das hierbei wiederholt nötige Abkühlen und vorsichtige Anwärmen des Destillationsgefäßes so viele Verzögerungen mit sich, daß eine Analyse 8—9 Stunden beanspruchte. Eine Kürzung der Versuchszeit konnte nur durch Änderung der Zugabe des Methylalkohols herbeigeführt werden. Bei obiger Anordnung ging die Borsäure aus der siedenden Flüssigkeit mit den Alkoholdämpfen über. Es lag nun nahe, Borsäure aus methylalkoholischer Lösung durch einen mit Methylalkohol gesättigten Luftstrom überzutreiben. Das Resultat des Versuches war überraschend gut. Die Borsäure konnte nicht nur in sehr kurzer Zeit vollständig überdestilliert werden; es war auch keine größere Menge absoluten Alkohols nötig. Damit war der letzte Teil der Aufgabe gelöst. Denn nun trat an Stelle des unterbrochenen Betriebes ein kontinuierlicher Verlauf der Destillation. Der Apparat erfuhr noch eine entsprechende Ergänzung und erreichte hiermit seine endgültige Gestalt, wie sie in nachstehender Figur leicht ersichtlich ist.

Zwei Waschflaschen, welche mit Kalilauge (1:3) gefüllt sind, und ein mit Natronkalk beschickter Trockenturm dienen dazu, den einem Gasbehälter entnommenen Luftstrom von Kohlensäure zu reinigen. Der Luftstrom gelangt durch die in eine Capillare endigende Einleitungsröhre *a* in den Kolben *A* von 300 ccm Inhalt,

welcher zur Aufnahme des Methylalkohols dient. Zwischen diesem Kolben und dem Turm wird ein Hahn *c* eingeschaltet, um gegebenenfalls ein Übersteigen vom Methylalkohol in den Turm verhindern zu können. Der Kolben *A* trägt einen Tropftrichter (100 ccm) und ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Rohr (6 mm innere Weite), welches in Kolben *B* als Capillare in die Reaktionsflüssigkeit eintaucht. *B* ist ein Rundkolben von 150 ccm Inhalt, dessen Hals 20 cm lang ist und eine innere Weite von 3 cm hat. Er ist mit einem Tropftrichter (25 ccm) und mit einem Knierohr versehen, das



mit dem Kühler *E* verbindet. Der an diesem anschließende Vorstoß *d* taucht im Kolben *C* in die Natronlauge, welche zur Verseifung des Methylborsäureesters dient. Kolben *C* und *D*, welche beide einen Inhalt von 500 ccm besitzen, stehen durch den Kühler *F* in Verbindung. *D*, das zur Aufnahme des aus der Natronlauge abdestillierenden Methylalkohols dient, trägt zum Schutze gegen die Luftkohlensäure ein Natronkalkrohr.

Wenn eine Analyse ausgeführt werden soll, so bringt man die in einem Wägeröhrchen abgewogene Substanz mit Hilfe eines entsprechend gestalteten Halters auf den Boden des Gefäßes *B*. Dem Borat wird so viel 40%ige Phosphorsäure hinzugefügt, daß sich lösliche, primäre Phosphate bilden können. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sirupöse Phosphorsäure Klumpenbildung veranlaßt, wodurch leicht Borsäure zurückgehalten werden kann. Auch tritt dadurch leicht Verstopfung der Capillare ein. Das Auflösen ist unbedingt nötig, wenn die Substanz Carbonate enthält. Zur Auflösung von 0.7—0.8 g Borax oder Calciumborat genügen z. B. 4 ccm der 40%igen Säure. Dies kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Doch muß vermieden werden, daß hierbei Wasserdämpfe entweichen, da mit diesen Borsäure flüchtig ist.

Etwa am Halse des Kolbens hängengebliebenes Borat spült man mit der Phosphorsäure oder mit etwas absoluten Methylalkohol herunter. Keinesfalls darf hierzu Wasser genommen werden, das die Wirkung des Methylalkohols sehr ungünstig beeinflusst.

Ist das Borat gelöst, so bringt man den Kolben *B* an seine Stelle und verdrängt nun durch einen reinen Luftstrom die Kohlensäure aus dem System, besonders wenn das zu untersuchende Borat Carbonate enthielt. Man gibt nun in den Kolben *C* etwas mehr einer titrierten Natronlauge als zur Bindung der Borsäure sicher genügt. Möglichst rasch bringt man den Kolben an seinen Platz und dichtet alle Korke mit Kollodium. Hierauf schließt man den Hahn *c* und läßt durch die Tropftrichter in die beiden Kolben *A* und *B* Methylalkohol einfließen. Für 0.2 g Borsäureanhydrid genügen 150—170 ccm absoluter Methylalkohol. Davon bringt man den fünften Teil in den Kolben *B*. Man öffnet nun Hahn *c* wieder und regelt den Luftstrom so, daß im Kolben *C* pro Sekunde 2—3 Blasen aus der 6 mm weiten Vorstoßröhre austreten. In *A* und *B* steigt dann eine ununterbrochene Reihe von Bläschen auf. Nun kann man mit der gleichzeitigen Erwärmung von *A* und *B* beginnen. Die Temperatur darf nicht über 80° gesteigert werden, da sonst starkes Schäumen eintritt. Unter Umständen wird dadurch die Analyse verdorben. Als Wasserbäder benutzt man am besten weite Bechergläser, damit man die Destillation genau beobachten kann. Zur Erhöhung der Sicherheit empfiehlt sich auch die Anwendung einfacher Thermoregulatoren. Auf diese Weise gelingt es leicht ca. 200 ccm Alkohol in 1—1½ Stunden zu destillieren. Bevor noch der letzte Rest von Methylalkohol aus *A* und *B* übergegangen ist, kann man schon mit der Erwärmung von *C* zwecks Abdestillierens des Methylalkohols aus der Natronlauge beginnen. Auch während dieser Destillation läßt man durch den Apparat einen Luftstrom passieren. Wenn der größte Teil des Alkohols aus der Natronlauge entfernt ist, so kühlt man den Kolben *C* rasch ab und fügt zu der Lauge etwas Phenolphthalein und 50 Volumprozent säurefreies Glycerin hinzu. Dies kann durch Einäzen einer Skala von 10 zu 10 ccm an Kolben *C* sehr erleichtert werden. Mit titrierter Schwefelsäure bestimmt man dann den Überschuss des Alkalis. Zur Kontrolle, ob alle Borsäure übergegangen ist, prüft man noch den Rückstand des Reaktionsgemisches in Kolben *B* nach der Methode von LENHER und WELLS (Ref.: Chem. Centrbl. 1899, II, 144) auf Borsäure.

Die außerordentliche Genauigkeit, welche diese Borsäurebestimmungsmethode besitzt, geht aus den drei nachstehenden Analysen hervor und wird weiterhin durch eine große Anzahl von Analysen bewiesen, welche weiter unten gelegentlich der Untersuchung über Calciumborat angeführt werden.

Angew. Borax	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH	Berechnet	Gefunden	Bo_2O_3	Fehler
in g	in ccm	in g	in g	in %	in g
0.7249	38.0	0.2656	0.2660	36.69	+0.0004
0.6608	34.60	0.2421	0.2422	36.65	+0.0001
0.4570	23.94	0.1674	0.1676	36.67	+0.0002

In der beschriebenen Weise ausgeführt, dürfte sich die Dauer einer Analyse auf 2—3 Stunden beschränken. Besonders bei Verwendung von Thermoregulatoren ist es leicht möglich, zwei Analysen nebeneinander zu beaufsichtigen. Es erfüllt also diese Methode alle Anforderungen, die an eine praktische Bestimmungsmethode gestellt werden können.

Zur raschen Durchführung der Borsäuredestillation ist möglichst wasserfreier Methylalkohol nötig, den man am besten mittels metallischen Natriums bereitet.

München, Elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1909.

Über Calciummonoborate.

Von

R. MANDELBAUM.

Mit 1 Figur im Text.

Bei Studien über Borstickstoff hatte ich mir die Aufgabe gestellt, ein reines, krystallisiertes Calciumborat von konstanter Zusammensetzung in gröfserer Menge herzustellen. Unter den Arbeiten über Calciumborat waren die von H. ROSE¹ und A. DITTE² von besonderem Interesse.

ROSE untersuchte die Niederschläge aus Lösungen von Kalksalzen und Alkaliboraten und stellte für die erhaltenen amorphen Borate sehr komplizierte Formeln auf, die sich je nach den bei der Darstellung eingehaltenen Temperaturen änderten. Er fand ausserdem, dafs die Säure des angewandten Kalksalzes nicht vollständig auswaschbar ist, was sich auch bei meinen Versuchen bestätigte.

DITTE erhielt beim Schmelzen von gefällttem Calciumborat in einem Gemisch von Alkali-Calciumchlorid je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen Krystalle von wechselnder Zusammensetzung. Da es klar ist, dafs diese Krystalle immer Teile der Schmelze enthalten mufsten, konnte diese Arbeitsmethode bei dem mir gesteckten Ziel nicht in Betracht kommen.

Auf nassem Wege stellte DITTE ebenfalls eine ganze Reihe von krystallisierten Calciumboraten dar. Die Prüfung der DITTESchen Arbeit war aber durch den vollständigen Mangel genauer Angaben sehr erschwert. So beschreibt u. a. DITTE, dafs er Krystalle der Zusammensetzung $4\text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}, 12\text{H}_2\text{O}$ erhielt, als er „Kalkmilch mit bei 40° gesättigter Borsäurelösung behandelte“ und das

¹ Ref.: *Lieb. Ann. f. Pharm. u. Chem.* **84**, 213.

² *Compt. rend.* **77**, 785 und *Ann. Chim. u. Phys.* **1883**, 249.

Filtrat langsam verdunsten liefs. Ein Salz von obiger Zusammensetzung hätte meinen Anforderungen besonders entsprochen. Bei einem Versuch, dieses Salz herzustellen, wurden in Ermangelung eines anderen Anhaltspunktes die Gewichtsverhältnisse von Kalk- und Borsäure nach der Zusammensetzung des zu erwartenden Salzes gewählt. Demnach wurden 130 g Borsäure in 1800 g Wasser bei 40° gelöst und 30 g reiner, gebrannter Kalk gelöscht und in kleinen Teilen der Borsäurelösung zugefügt. Das Gemisch wurde längere Zeit bei 50° gerührt und dann filtriert. Das Filtrat trübte sich entgegen den Angaben DITTES beim Erwärmen auf 70° nicht. Beim Verdunsten der Lösung wurden warzenähnliche Gebilde erhalten, deren Untersuchung die Zusammensetzung $15 \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}, 44 \text{H}_2\text{O}$ ergab.

Es dürfte demnach schwer gelingen, die DITTESchen Borate zu erhalten, da man seine Arbeitsbedingungen aus seinen Abhandlungen nicht entnehmen kann. Da ausserdem durch die geringe Löslichkeit der Calciumborate selbst bei grossem Zeitaufwand nur geringe Ausbeuten zu erwarten waren, für die später in Aussicht genommenen Untersuchungen jedoch grössere Mengen eines leicht herstellbaren Salzes benötigt wurden, versuchte ich aus äquivalenten Mengen Borsäure und Calciumhydroxyd ein reines krystallisiertes Calciumborat herzustellen. Ich ging hierbei von der Annahme aus, dafs — wie es aus den Arbeiten von ROSE und DITTE hervorgeht —, das Calciummetaborat die stabilste Form zu sein scheint. Bei den nun folgenden systematischen Versuchen wurden äquivalente Mengen reiner Borsäure und Calciumhydroxyd in Reaktion gebracht. Mit Hilfe des Mikroskops konnte festgestellt werden, dafs die zuerst vollständig undurchsichtigen, amorphen Niederschläge allmählich durchscheinend und krystallinisch wurden. In einigen Fällen krystallisierte der ganze Niederschlag im Lauf mehrerer Monate, während manche Fällungen aus vorläufig nicht zu erkennenden Gründen amorph blieben. Es schien, als ob alkalische Reaktion, d. h. ein kleiner Überschufs von Calciumhydroxyd, die Krystallisation begünstigen würde. Die Untersuchung des Borsäuregehaltes der Lösungen ergab jedoch, dafs die Krystallisation nur dann eintritt, wenn die Umsetzung zwischen Borsäure und Calciumhydroxyd vollständig ist. Durch die unten angeführte Bestimmung der Löslichkeit des amorphen und krystallisierten Calciumborats wurde erkannt, dafs 60—70° die geeignetste Temperatur für die vollständige Umsetzung zwischen Borsäure und Calciumhydroxyd ist. Tatsächlich krystallisierten die amorphen Fällungen nach wenigen

Tagen vollständig, wenn sie vorher mehrere Tage unter kräftigem Rühren auf 60—70° erwärmt wurden. Als Maßstab für die vollendete Umsetzung diente der Borsäuregehalt des Filtrates. Durch Anwendung eines Überschusses von Borsäure konnte die Umsetzung nicht beschleunigt werden. Vielmehr zeigte sich, daß die Krystallisation in diesem Falle erst dann eintritt, wenn die konzentrierte Borsäurelösung durch reines Wasser ersetzt wurde. Bei dem Versuch durch Mischen von Calciumhydroxyd und der vierfachen Menge Borsäure ein Calciumtetraborat zu erzielen, entstand ebenfalls Metaborat.

Die analytische Untersuchung der verschiedenen Calciumborate kennzeichnete diese als mehr oder weniger reine Monoborate mit verschiedenem Wassergehalt. Bevor die Analysen mitgeteilt werden, sei über den Analysengang folgendes gesagt. Die Borsäurebestimmung wurde in der gleichen Weise vorgenommen, wie sie oben ausführlich beschrieben ist. Das Calcium wurde meist als Sulfat gewogen, nachdem das Bor als Fluorbor verflüchtigt worden war. Später wurde es durch Titration folgendermaßen bestimmt. Eine abgewogene Menge Calciumborat wurde unter gelindem Erwärmen mit überschüssiger $\frac{1}{5}$ -norm. Salzsäure gelöst und unter Anwendung von Methylorange als Indicator, auf welches Borsäure nicht einwirkt, der Überschuß der Säure mit $\frac{1}{5}$ -norm. Natronlauge zurücktitriert. Der Wasserbestimmung stellten sich einige Schwierigkeiten entgegen. Vor allem mußte verhindert werden, daß mit den Wasserdämpfen Borsäure flüchtig ging. Außerdem gaben die Krystalle die letzten Reste des Wassers erst bei ca. 300° unter starkem Zerstäuben ab. Deshalb wurde das gewogene Calciumborat auf ein Schiffchen gebracht und mit frisch geglühtem Bleioxyd überdeckt. In einer Verbrennungsröhre wurde dann allmählich auf dunkle Rotglut erhitzt und gleichzeitig ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom durch die Röhre geleitet. Das entweichende Wasser wurde in gewohnter Weise in einer gewogenen Chlorcalciumröhre absorbiert.

In der folgenden Zusammenstellung sind unter I mit III solche amorphe Borate analysiert, die gleich nach der Darstellung dem Einfluß des Wassers entzogen wurden. Mit IV wird die Zusammensetzung eines Borats gezeigt, das nicht mehr amorph, sondern unter der Einwirkung des Wassers in die durchscheinende Form übergegangen war. Es stellt also eine Übergangsstufe zwischen amorphem und krystallisiertem Calciumborat dar. Analysen V mit VIII geben die Zusammensetzung von vollständig krystallisierten Boraten.

Amorphe Calciumborate.

I.

H ₂ O : 0.6962 g	Ca-Borat		0.2244 g	H ₂ O	32.23 %
0.7784 g	„		0.2502 g	H ₂ O	32.14 „
					32.18 %
CaO : 0.5401 g	„	26.40 ccm	HCl	(1 ccm = 0.00738 g HCl)	
				0.1497 g	CaO 27.73 %
0.6150 g	„	30.13 „	HCl	0.1708 g	CaO 27.79 „
					27.76 %
Bo ₂ O ₃ : 0.7706 g	„	44.59 „	NaOH	(1 ccm = 0.00808 g NaOH)	
				0.3152 g	Bo ₂ O ₃ 40.91 %
0.7932 g	„	45.58 „	NaOH	0.3222 g	Bo ₂ O ₃ 40.63 „
					40.77 %

Mittelwerte:	
CaO	27.76
Bo ₂ O ₃	40.77
H ₂ O	32.18
	<hr/> 100.71

Molekularverhältnis:	
	1
	1.17
	3.61

II.

H ₂ O : 0.8374 g	Ca-Borat		0.2710 g	H ₂ O	32.36 %
CaO : 0.6313 g	„	29.43 ccm	HCl	(1 ccm = 0.00738 g HCl)	
				0.1669 g	CaO 26.44 %
0.8739 g	„	40.78 „	HCl	0.2313 g	CaO 26.46 „
					26.45 %
Bo ₂ O ₃ : 0.8950 g	„	52.39 „	NaOH	(1 ccm = 0.00808 g NaOH)	
				0.3704 g	Bo ₂ O ₃ 41.39 %
0.7562 g	„	44.12 „	NaOH	0.3119 g	Bo ₂ O ₃ 41.25 „
					41.32 %

Mittelwerte:	
CaO	26.45
Bo ₂ O ₃	41.32
H ₂ O	32.36
	<hr/> 100.13

Molekularverhältnis:	
	1
	1.25
	3.81

III.

H ₂ O : 1.2394 g	Ca-Borat		0.4679 g	H ₂ O	37.75 %
0.8174 g	„		0.3087 g	H ₂ O	37.76 „
					37.755 %

CaO:0.5594 g Ca-Borat	0.4336 g Calciumsulfat	0.1786 g CaO	31.93 %
0.6100 g „	0.4731 g „	0.1949 g CaO	31.95 „
			31.94 %
Bo ₂ O ₃ :0.7099 g Ca-Borat	30.78 ccm ¹ / ₅ -n. NaOH	0.2155 g Bo ₂ O ₃	30.35 %
0.6926 g „	30.35 „ „	NaOH 0.2125 g Bo ₂ O ₃	30.67 „
			30.51 %

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:
CaO	31.94	1.30
Bo ₂ O ₃	30.51	1
H ₂ O	37.755	4.81
100.205		

IV.

H ₂ O:0.3261 g Ca-Borat	0.1409 g H ₂ O	43.21 ‰
0.3664 g „	0.1585 g H ₂ O	43.26 „
		<u>43.235 ‰</u>
CaO:0.2964 g Ca-Borat	0.1642 g Calciumsulfat	0.0676 g CaO 22.82 ‰
0.9678 g „	0.5309 g „	0.2187 g CaO 22.60 „
		<u>22.71 ‰</u>
Bo ₂ O ₃ :0.2867 g Ca-Bor.	28.33 ccm 1/10-n. NaOH	0.0992 g Bo ₈ O ₃ 34.58 ‰
0.3350 g „	33.08 „ „	NaOH 0.1157 g Bo ₂ O ₃ 34.56 „
		<u>34.57 ‰</u>

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:
CaO	22.71	1
Bo ₂ O ₃	34.57	1.21
H ₂ O	43.235	5.93
100.515		

Nach diesen Analysen dürften diese amorphen Calciumborate Gemische von verschiedenen Salzen sein. Außerdem zeigt sich, daß ihre Zusammensetzung je nach der Veränderung der angewandten Mengenverhältnisse schwankt. So hat z. B. II mehr Borsäure und III mehr Kalkgehalt, als einem Calciummetaborat entspricht. Auch aus dem Wassergehalt läßt sich kein sicherer Schluß auf die Konstitution der vorliegenden Salze ziehen.

Krystallisierte Calciumborate.

V.

H ₂ O : 0.6621 g Ca-Borat	0.3042 g H ₂ O	45.94 %
0.8522 g „	0.3922 g H ₂ O	46.02 „
0.6436 g „	0.2901 g H ₂ O	45.85 „
		45.93 %

CaO:0.6964 g Ca-Borat	29.24 ccm HCl (1 ccm =		
	0.0074 g HCl)	0.1664 g CaO	23.90 ‰
0.7418 g „	30.83 ccm HCl (1 ccm =		
	0.00747 g HCl)	0.1771 g CaO	23.88 „
			23.89 ‰

Bo ₂ O ₃ :0.7144 g Ca-Borat	31.40 ccm NaOH (1 ccm =		
	0.008098 g Na	0.2224 g Bo ₂ O ₃	31.14 ‰
0.5946 g „	26.09 ccm NaOH	0.1848 g Bo ₂ O ₃	31.08 „
			31.11 ‰

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:	
CaO	23.89		1
Bo ₂ O ₃	31.11		1.04
H ₂ O	45.93		6
	100.93		

Bei der Darstellung der folgenden krystallisierten Borate wurde — wie weiter oben aus der Beschreibung hervorgeht — ein Überschuß an Borsäure angewandt.

VI.

H ₂ O:0.5496 g Ca-Borat	0.2524 g H ₂ O	45.92 ‰
0.5953 g „	0.2738 g H ₂ O	45.99 „
		45.955 ‰

CaO:0.4701 g Ca-Borat	0.2738 g CaSO ₄	0.1128 g CaO	23.99 ‰
0.8570 g „	0.4976 g CaSO ₄	0.2050 g CaO	23.92 „
0.4074 g „	0.2356 g CaSO ₄	0.0970 g CaO	23.83 „
0.4042 g „	0.2337 g CaSO ₄	0.0962 g CaO	23.82 „
			23.89 ‰

Bo ₂ O ₃ :0.2256 g Ca-Bor.	19.61 ccm ¹ / ₁₀ -NaOH	0.0686 g Bo ₂ O ₃	30.42 ‰
--	--	---	---------

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:	
CaO	23.89		1
Bo ₂ O ₃	30.42		1.02
H ₂ O	45.955		6
	100.265		

VII.

H ₂ O:1.0869 g Ca-Borat	0.4720 g H ₂ O	43.42 ‰
CaO:1.1619 g „	46.58 ccm HCl (1 ccm =		
	0.007326 g HCl)	0.2625 g CaO	22.49 „
1.3068 g „	52.08 ccm HCl	0.2935 g CaO	22.46 „
			22.475 ‰

Bo ₂ O ₃ :0.8750 g Ca-Bor.	41.86 ccm NaOH (1 ccm =		
	0.008098 g NaOH)	0.2966 g Bo ₂ O ₃	33.90 %
0.8053 g „	38.82 ccm NaOH	0.2736 g Bo ₂ O ₃	33.98 „
			33.94 %

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:
CaO	22.475	1
Bo ₂ O ₃	33.94	1.208
HO ₂	43.42	6.01
	99.835	

VIII.

H ₂ O:0.9538 g	Ca-Borat	0.4205 g	H ₂ O	44.07 %
0.6532 g	„	0.2871 g	H ₂ O	43.95 „
				<hr/> 44.01 %
CaO:0.6076 g	Ca-Borat	0.3150 g	CaSO ₄	0.1297 g CaO 21.36 %
0.5868 g	„	0.3040 g	CaSO ₄	0.1252 g CaO 21.34 „
				<hr/> 21.35 %
Bo ₂ O ₃ :0.9962 g	„	49.16 ccm	¹ / ₅ -n. NaOH	0.3441 g Bo ₂ O ₃ 34.54 %

Mittelwerte:		Molekularverhältnis:
CaO	21.35	1.
Bo ₂ O ₃	34.54	1.29
H ₂ O	44.01	6.41
	99.90	

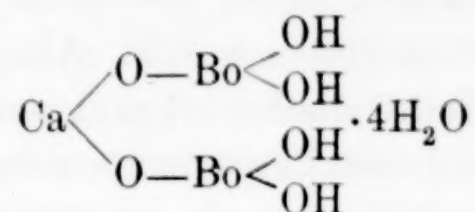
Während die Analysen der Salze VII und VIII auf eine kompliziertere Zusammensetzung oder auf Gemische verschiedener Borate hinweisen, dürften V und VI ziemlich reine Calciummetaborate sein. Wichtig ist, darauf hinzuweisen, daß aus dem unregelmäßig zusammengesetzten Salz IV das Salz V hervorgegangen ist, welches einem hexahydratischen Calciummetaborat am nächsten kommt.

Um einen Einblick zu bekommen, in welcher Weise das Wasser gebunden ist, wurde bei diesem Salz V die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Abgewogene Menge Calciumborat 0.9234 g.

Wasserabg. bei		20° nach 3 Std.	0.0074 g	0.80 %
„	„	90° „ 3 „	0.2653 g	28.74 „
„	„	105° „ 2 „	0.0281 g	3.04 „
„	„	115° „ 2 „	0.0091 g	0.98 „
				33.56 %
0.8148 g Ca-Borat	„	„ 105° „ 5 1/2 „	0.2550 g	31.29 %
0.3215 g „	„	„ 290° „ 2 „	0.1355 g	41.75 „

Aus der Untersuchung der Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen geht hervor, daß die Krystalle bereits bei gewöhnlicher Temperatur verwittern. Bis 105° verlieren sie $\frac{2}{3}$ und ungefähr bis 290° $\frac{5}{6}$ des Wassers. Der letzte Anteil geht aber erst bei dunkler Rotglut fort, wobei die Körner des Salzes mit ziemlich großer Heftigkeit zertrümmert werden. Daraus dürfte der Schluss gezogen werden, daß das krystallisierte Calciumborat eigentlich ein tetrahydriertes Calciummono-orthoborat ist.



IX.

Interessant mußte es sein, die Zusammensetzung eines amorphen aus Lösungen von Borax und einem Kalksalz gefälltem Borat kennen zu lernen, um unter Umständen einen Vergleich mit den aus Borsäure und Calciumhydroxyd dargestellten Boraten anstellen zu können. Das Calciumborat, das zur Analyse benutzt wurde, wurde aus 12.5 g Calciumnitrat und 20.2 g Borax dargestellt, also aus solchen Mengen, welche zur Bildung eines Calciumtetraborats nötig waren. Der bei 40° erhaltene, voluminöse Niederschlag wurde sofort abgenutscht und nach dem Auswaschen getrocknet.

H ₂ O: 0.6424 g Ca-Borat	0.2180 g H ₂ O	33.93 %
CaO: 0.5957 g „	23.88 ccm HCl	(1 ccm =	
	0.007326 g HCl)	0.1356 g CaO	22.59 „
Bo ₂ O ₃ : 0.8235 g Ca-Borat	50.82 ccm NaOH	(1 ccm =	
	0.008098 g NaOH)	0.3601 g Bo ₂ O ₃	43.73 „

Mittelwerte:	Molekularverhältnis:
CaO 22.59	1
Bo ₂ O ₃ 43.73	1.55
H ₂ O 33.93	4.67
100.25	

Die Analyse zeigt, daß kein Tetraborat entstanden ist. Vielmehr stimmt das Resultat mit den im DAMMERSchen Handbuch gemachten Angaben überein, wonach ein Salz $3\text{CaO} \cdot 5\text{Bo}_2\text{O}_3$ mit

wechselndem Wassergehalt aus Borax und einem Kalksalz entstehen soll. Außerdem ergibt die Analyse, daß hier ein anderes Molekularverhältnis zwischen Borsäure und Calciumoxyd besteht, als bei den aus Calciumhydroxyd und überschüssiger Borsäure dargestellten Boraten.

Anschließend hieran seien einige spezifische Gewichte mitgeteilt, die mittels eines Pyknometers bestimmt werden. Da Calciumborat in Wasser etwas löslich ist, wurde die Bestimmung zuerst in Methylalkohol vorgenommen, wobei für ein krystallisiertes Calciumborat $d = 1.78$ bei 20° gefunden wurde. Als jedoch die Löslichkeit des Calciumborats in Methylalkohol erkannt worden war, wurde dieser durch Xylol ersetzt. Bei diesen Versuchen wurde für amorphe Calciumborate $d = 1.92$ und 1.837 , für ein krystallisiertes $d = 1.822$ erhalten.

Es mußte von besonderem Interesse sein, darüber Aufschluß zu bekommen, bei welcher Temperatur die Bildung des Hexahydrats am raschesten vor sich geht. Es war anzunehmen, daß durch Bestimmung der Löslichkeit von amorphem und krystallisiertem Calciumborat ein Anhaltspunkt hierfür erhalten werden könnte. Das für diesen Zweck verwendete krystallisierte Salz entsprach nach der Analyse (VI, S. 375) einem hexahydratischen Borat. Das amorphe Salz (II, S. 373) konnte als ein Tetrahydrat betrachtet werden. Es enthielt zwar etwas mehr Borsäure als einem Metaborat entspricht, aber einerseits stand kein besser zusammengesetztes, amorphes Borat zur Verfügung, andererseits war ja nachgewiesen worden, daß aus einem solchen Salz ein reines Hexahydrat entstehen kann (vgl. IV und V).

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen wurden je 20 g der Salze mit $1\frac{1}{2}$ l luftfreiem, destilliertem Wasser in eine Zweiliterflasche gebracht, welche mit einem doppelt durchbohrtem, gut anschließenden Gummistopfen verschlossen wurde. Während durch die eine Bohrung ein Heberrohr ging, diente die andere zur Einführung eines als Rührer konstruierten Glasstabes. Die Erwärmung geschah in einem Wasserbad von ca. 15 l Inhalt, das mittels eines OSTWALDschen Thermoregulators und durch Rühren auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate wurden die Versuche mit beiden Salzen zu gleicher Zeit und in demselben Wasserbad ausgeführt.

Nachdem die Lösungen ca. 5 Stunden unter kräftigem Rühren auf bestimmter Temperatur erwärmt worden waren, konnte ange-

nommen werden, daß sie gesättigt waren. Es wurde nun die Flüssigkeit durch den Heber, an welchen ein mit Watte gefülltes Filtrierrohr angeschlossen war, in gewogene Mefskölbchen von 50 ccm Inhalt abgelassen. Das Gewicht der entnommenen Lösung wurde nach der Abkühlung der gefüllten Mefskölbchen durch Wägung derselben bestimmt.

Am Ende jedes Versuches wurden von jeder der beiden Lösungen vier Proben entnommen, von welchen je zwei zur Bestimmung von Borsäure bzw. von Calciumoxyd dienten. Um den der Hydrolyse entsprechenden Teil der Borsäure zu finden, wurden die für die Borsäureuntersuchung bestimmten Proben mit 50% säurefreiem Glycerin und etwas Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{5}$ -norm. Natronlauge titriert. Da die Borsäure bei Gegenwart von Glycerin neutrale Metaborate bildet, so gewähren die gefundenen Werte tatsächlich einen Einblick in die Hydrolyse der Calciumborate. Der Calciumoxydgehalt wurde durch Titration mit $\frac{1}{5}$ -norm. Salzsäure unter Benutzung von Methylorange bestimmt.

I. Amorphes Calciumborat.

Temperatur in °	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in g	Natronlauge in ccm	Titer der Natronlauge in mg	Mittelwert für B_2O_3 ber. auf 1000 g d. Lösg.	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in g	Salzsäure in ccm	Titer der Salzsäure in mg	Mittelwert für CaBo_2O_4 ber. auf 1000 g der Lösung
30	53.0	2.70	8.015	0.365	52.62	12.90	7.347	3.10
	51.51	2.75			51.19	12.50		
50	51.18	2.61	8.015	0.36	50.93	12.35	7.347	3.07
	51.76	2.69			51.35	12.45		
60					50.46	12.80	7.38	3.23
					51.33	12.95		
65	51.47	3.05	8.015	0.415	52.09	13.30	7.347	3.24
	51.42	3.00			50.29	12.83		
70	51.98	3.48	8.098	0.48	50.05	15.35	7.38	3.92
	50.63	3.52			51.15	15.80		
75	50.14	3.05	8.015	0.425	51.16	13.00	7.347	3.23
	51.01	3.00			50.15	12.77		
80	51.21	2.35	8.015	0.315	51.21	12.48	7.347	3.07
	51.67	2.30			50.57	12.32		
90	49.83	2.30	8.015	0.315	50.86	12.49	7.347	3.10
	50.89	2.25			50.65	12.41		
97	50.67	2.25	8.015	0.315	51.18	12.54	7.347	3.10
	50.34	2.27			46.91	11.45		

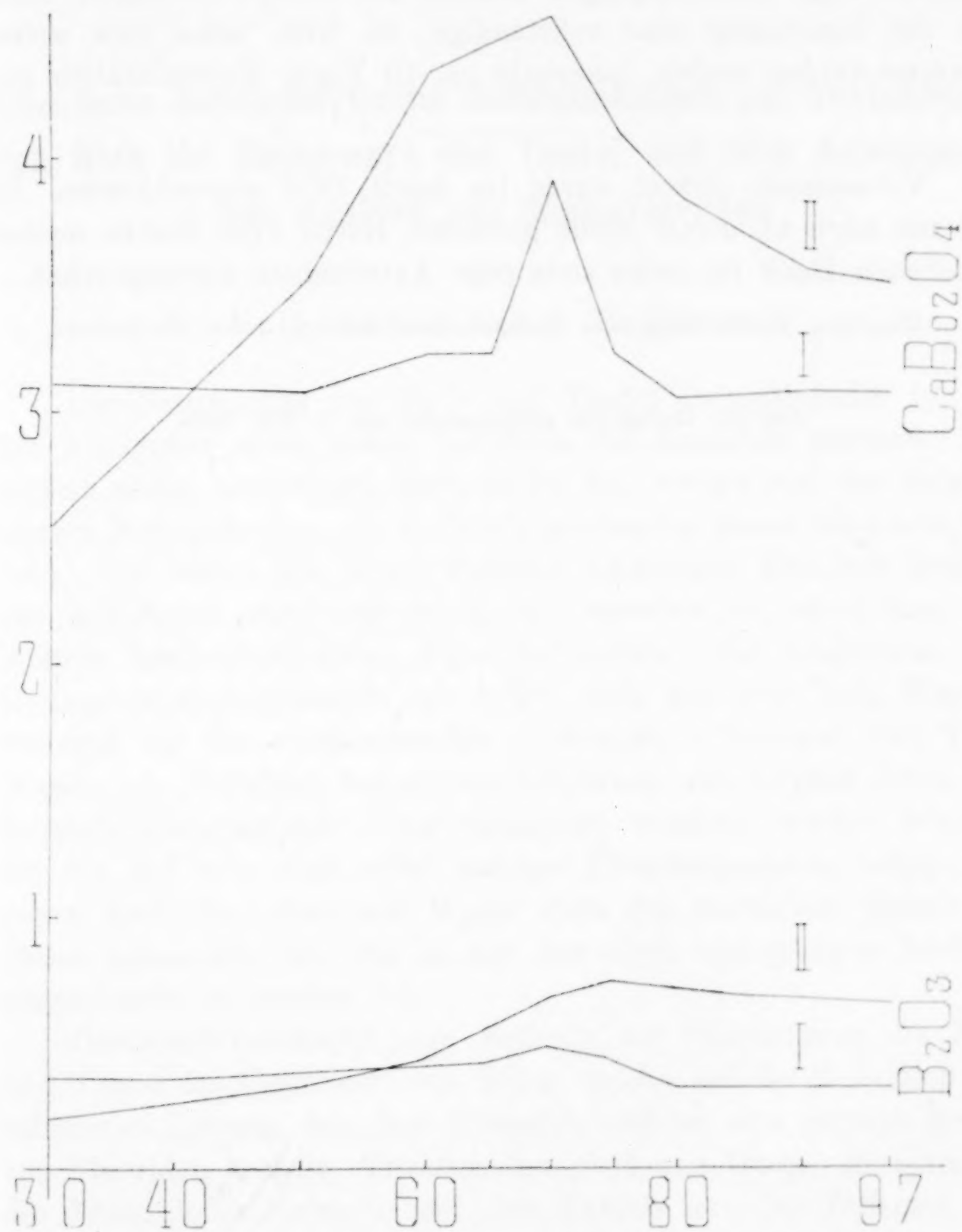
II. Krystallisiertes Calciumborat.

Temperatur in °	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in g	Natronlauge in ccm	Titer der Natronlauge in mg	Mittelwert für B_2O_3 ber. auf 1000 g d. Lsg.	Gewichte der entnommenen Flüssigkeiten in g	Salzsäure in ccm	Titer der Salzsäure in mg	Mittelwert für CaBo_2O_4 ber. auf 1000 g der Lösung
30	51.76	1.44	8.015	0.205	51.60	10.30	7.347	2.54
	53.26	1.56			52.41	10.50		
50	51.19	2.30	8.015	0.32	51.24	14.30	7.347	3.53
	51.82	2.40			51.57	14.34		
60	52.04	3.12	8.104	0.43	50.99	17.70	7.38	4.35
	53.07	3.20			52.58	17.70		
65	51.51	4.08	8.015	0.57	50.67	17.85	7.347	4.47
	51.02	4.30			50.31	17.75		
70	50.87	4.73	8.098	0.68	50.81	18.80	7.38	4.57
	51.47	5.12			51.45	17.98		
75	50.25	5.23	8.015	0.735	50.79	16.70	7.347	4.11
	50.15	5.32			50.15	16.12		
80	51.13	5.10	8.015	0.705	49.28	15.03	7.347	3.86
	50.57	5.10			51.04	15.45		
90	49.57	4.72	8.015	0.675	50.22	14.20	7.347	3.59
	49.28	4.80			50.76	14.40		
97	50.71	4.61	8.015	0.645	51.46	14.30	7.347	3.53
	50.24	4.67			50.23	13.95		

In vorstehenden Tabellen sind die Gewichte der entnommenen Lösungen und die Anzahl Kubikzentimeter der angewandten Maßflüssigkeiten sowie deren Titer angegeben. Aus dem Verbrauch an Natronlauge wurde das Borsäureanhydrid, aus dem an Salzsäure das Calciummetaborat bezogen auf 1000 g der Lösungen berechnet. Durch Eintragen der so erhaltenen Zahlen in ein Koordinatensystem, in welchem die Gewichte der gelösten Substanzen als Ordinaten fungieren, wurden Kurven erhalten, denen folgendes entnommen werden darf. Während die Kurve der Löslichkeit des Tetrahydrats von $30-65^\circ$ nur wenig steigt und zwischen 65 und 70° sich stark erhebt, zeigt die Kurve für das Hexahydrat eine ziemlich gleichmäßige Steigerung. Da letztere von einem niedrigeren Punkt ausgeht und einen höheren Punkt erreicht, als die des Tetrahydrats, muß ein Schnittpunkt beider Kurven entstehen, der bei ca. 42° gefunden wurde. Nach Erreichung eines Höhepunktes bei 70° fallen bei weiterer Temperatursteigerung beide Kurven in ziemlich gleicher

Weise ab. Die Kurven für die der Hydrolyse entsprechenden Borsäure weisen einen ähnlichen Verlauf auf.

Der Schnittpunkt bei 42° dürfte die beginnende Umwandlung des Tetra- in das Hexahydrat bezeichnen. Die energische Steige-



ung der Kurve des Tetrahydrats bei 65° findet vielleicht darin eine Erklärung, daß bei dieser Temperatur die Umwandlung sehr weit fortgeschritten ist.

Für die Darstellung eines krystallisierten, hexahydratischen Calciummonoborats aus Borsäure und Calciumhydroxyd ergibt sich

aus meinen Wahrnehmungen, daß bei der Herstellung die Mengenverhältnisse möglichst genau einzuhalten sind. Die Umsetzung wird sehr beschleunigt, wenn das Calciumhydroxyd in kleinen Teilen zu der Borsäurelösung hinzugefügt und das entstandene Gemisch mehrere Tage unter kräftigem Rühren auf 60—70° erwärmt wird. Ist die Umsetzung eine vollständige, so tritt, ohne daß weiter erwärmt werden müßte, innerhalb ca. 10 Tagen Krystallisation ein.

Vorstehende Arbeit wurde im April 1906 abgeschlossen. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. HOFER meinen ergebenen Dank für seine stets rege Anteilnahme auszusprechen.

München, Elektrochemisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1909.

Eine neue maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Niob bei Gegenwart von Tantal und ihre Anwendung zur Analyse von Niobmineralien.

Von

F. D. METZGER und C. E. TAYLOR.¹

Die Bestimmung von Niob und Tantal nebeneinander ist für den Analytiker schon immer ein Stein des Anstosses gewesen. Die zurzeit einzig brauchbare Methode ist die, welche auf der fraktionierten Krystallisation des Kaliumdoppelfluorids dieser Elemente beruht. Die besten bei dieser Methode erhaltenen Resultate können nur annähernd sein, was leicht zu verstehen ist, wenn man die relative Löslichkeit dieser Salze betrachtet. Die Löslichkeit des Kaliumtantaldoppelfluorids ist 1 Teil Salz auf 200 Teile Wasser, während die des entsprechenden Niobsalzes 1 Teil auf 12.5 Teile Wasser ist. Obgleich bei grosser Erfahrung und Sorgfalt durch die Krystallisationsmethode Parallelanalysen erhalten werden können, die bis auf 1% und selbst weniger Übereinstimmung zeigen, so geben doch die erhaltenen Werte nicht den wirklichen Gehalt an diesen Elementen an, wie ja aus den oben angegebenen Löslichkeiten leicht zu ersehen ist.

OSBORNE² beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Niob und Tantal bei Gegenwart von Titan, welche auf der Reduktion der salzsauren Lösung der drei Elemente (welche eine geringe Menge von Fluoriden enthält), Titration des Niob und Titans, Bestimmung des Titans kolorimetrisch und des Tantals aus der Differenz beruht. Aber es ist nur über eine einzige Bestimmung berichtet, welche an einer bekannten Mischung der Oxyde durchgeführt wurde.

WARREN³ fand die Methode OSBORNS sehr ungenau.

¹ Ins Deutsche übertragen von F. KOHN-Berlin.

² *Amer. Journ. Sci.* **30** (1885), 328.

³ *Chem. News* **1906**, 208.

Nach einer grossen Zahl von Vorversuchen wurde gefunden, dass, wenn Bernsteinsäure zur Lösung des Niobs und Tantals in konzentrierter Schwefelsäure gegeben wird, die Lösung dann stark verdünnt und auch erhitzt werden kann, ohne dass ein Niederschlag weder von Niob, noch von Tantal erfolgt. Diese Tatsache legte den Grund zur vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Da Bernsteinsäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung nicht angegriffen wird, so lag der Gedanke nahe, das Niob durch Zink und Säure zu reduzieren und dann mit Kaliumpermanganat zu titrieren, während das Tantal bei diesen Operationen unangegriffen bleibt.

Material. Das zu dieser Arbeit verwendete Material wurde aus Southdakota-Columbit hergestellt, das Niob und Tantal durch die gewöhnlichen Methoden von Beimengungen befreit, dann einem oftmaligen Umkrystallisieren unterworfen und so schliesslich Niob- und Tantaldoppelfluoride von grosser Reinheit erhalten.

Vorversuche ergaben, dass Niob wirklich in Bernsteinsäure enthaltender schwefelsaurer Lösung reduziert und dann mit Kaliumpermanganat titriert werden kann, und dass die Gegenwart von Tantal nicht störend wirkt.

Einstellung der Lösung. Die ersten Versuche wurden durchgeführt, um die Kaliumpermanganatlösung auf Nb_2O_5 einzustellen. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Ungefähr 0.2 g Nb_2O_5 wurden mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Die Schmelze wurde mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zwar in der Weise, dass ein Teil der Säure in den Tiegel gegeben wurde, erhitzt bis eine klare Lösung entstanden, die Lösung in ein Becherglas gebracht und der Tiegel mit dem Rest der Säure ausgespült wurde. Dann wurden 6 g Bernsteinsäure zur konzentrierten schwefelsauren Lösung gegeben, diese mit etwas konzentrierter wässriger Bernsteinsäurelösung verdünnt und Wasser bis zu einem Volumen von 200 ccm zugefügt. Noch ganz warm (durch das Lösen) wurde sie durch den Reduktionsapparat geschickt, mit 200 ccm ca. 5%iger Schwefelsäure nachgespült und sofort mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die Resultate sind in g Nb_2O_5 per Kubikzentimeter der verwendeten Kaliumpermanganatlösung angegeben und in der letzten

Reihe sind die Werte auch auf $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung umgerechnet.

Nr.	Verwendetes Nb_2O_5	Zeit in Minuten	Verbrauchtes KMnO_4 ccm	Nb_2O_5 per ccm Lösung	Nb_2O_5 per ccm N/10
1	0.2224	$7\frac{1}{2}$	28.97	0.007677	0.00781
2	0.2016	$8\frac{1}{2}$	26.20	0.007702	0.00783
3	0.2338	$7\frac{1}{2}$	29.99	0.007795	0.00792
4	0.2174	$8\frac{1}{2}$	27.21	0.007699	0.00782
5	0.2174	10	28.22	0.007704	0.00783

Der verwendete Reduktionsapparat war 19 Zoll lang und hatte $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser. Er war mit amalgamiertem Zink gefüllt.

Ein blinder Versuch mit Schwefelsäure und Bernsteinsäure wurde durchgeführt und dabei 0.1 ccm verbraucht.

Zu diesem Zweck wurde eine andere Kaliumpermanganatlösung und frisch amalgamiertes Zink verwendet.

Reines stark amalgamiertes Zink. Temperatur 75°C , 3 g Natriumbicarbonat in der Flasche.

Folgende Titrationen wurden ausgeführt:

Nr.	Verwendetes Nb_2O_5	Zeit in Minuten	KMnO_4 ccm	Nb_2O_5 per ccm Lösung	Nb_2O_5 per ccm N/10
6	0.2002	8	22.80	0.008781	0.008558
7	0.2009	9	24.65	0.008150	0.007943
8	0.2077	9	25.05	0.008291	0.008081
9	0.2047	8	24.20	0.008121	0.007915
10	0.2046	7	24.40	0.008385	0.008173
11	0.2034	6	24.15	0.008422	0.008209
12	0.2079	$10\frac{1}{2}$	24.10	0.008626	0.008408
13	0.2115	8	24.15	0.008758	0.008536
14	0.2086	9	23.75	0.008792	0.008569
15	0.2054	9	23.10	0.008688	0.008469

Bei Versuch 10—12 inkl. wurde die Lösung bei Siedetemperatur statt bei 75° durch den Reduktor geschickt.

Diese Resultate, obwohl ungleichmäfsig, sind beträchtlich höher als die vorher erhaltenen; das heifst, die Reduktion war unvollständig. Es wurde ferner bemerkt, dafs die Reduktion bei den oben angeführten Versuchen weniger intensiv wirkte als bei den vorausgehenden Versuchen, und es mufste daraus geschlossen werden, dafs der Grad der Amalgamation des Zinks von Bedeutung sein müsse.

Leicht amalgamiertes Zink. Weniger Quecksilber (der Menge nach, ohne daß es jedoch abgewogen war) wurde bei den folgenden Versuchen zur Amalgamation des verwendeten Zinks benutzt:

Nr.	Verwendetes Nb_2O_5	Zeit in Minuten	KMnO_4 cem	Nb_2O_5 per cem Lösung	Nb_2O_5 per cem N/10
16	0.2051	13	28.10	0.007300	0.007114
17	0.1988	14	27.30	0.007281	0.007096
18	0.2046	15	28.55	0.007166	0.006984
19	0.2074	16	28.45	0.007290	0.007105
20	0.2129	16	29.30	0.007266	0.007082
21	0.2018	16	27.25	0.007405	0.007218
22	0.2121	17	28.90	0.007337	0.007152

Diese Resultate ergeben eine größere Reduktion des Niobs als je vorher erreicht wurde, was unzweifelhaft dem Umstand zuzuschreiben ist, daß weniger Quecksilber zur Amalgamation des Zinks verwendet worden war.

Bei Versuch 19 und 20 wurde ein Wasserstoffgasstrom während der Reduktion und Titration hindurchgeschickt. Bei den Versuchen 20 bis 22, wie auch bei allen folgenden Versuchen, wurde die Reduktion wie die Titration in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen. Es wurde ein KIPPScher Kohlensäureapparat und für die Titration eine langhalsige Bürette benutzt.

Unamalgamiertes Zink. In Anbetracht der viel vollständigeren Reduktion, welche obige Tabelle, wo leicht amalgamiertes Zink verwendet worden war, zeigt, lag der Gedanke nahe, daß es Vorteil bieten könnte, unamalgamiertes Zink zu benutzen. Es wurden daher Versuche ausgeführt, bei denen der Apparat mit gesiebttem, unamalgamiertem Zink gefüllt, aber die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure war so stürmisch, daß die Lösung nicht schnell genug durch den Apparat geschickt werden konnte, um ein Verstopfen desselben, verursacht durch Zusammenbacken von feinen Zinkteilchen, zu verhüten.

Amalgamationsvorschrift. Es war anzunehmen, daß, wenn bei der Amalgamation des Zinks ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden, Gleichmäßigkeit der Resultate erzielt werden könne und daß diese konstanter werden, wenn das Zink nur leicht amalgamiert ist.

Die Amalgamation des Zinks, wie sie bei allen folgenden Versuchen angewandt wurde, wurde in folgender Weise ausgeführt:

600 g gesiebtes Zink wurden mit einer Lösung amalgamiert, die durch Lösen von 0.5 g Quecksilber in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und Verdünnen auf 250 ccm hergestellt wurde. Das Zink wurde für einige Minuten mit dieser Lösung geschüttelt, mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und bis zur Verwendung unter Wasser gehalten. Die bei einem blinden Versuch festgestellte Menge KMnO_4 für das Zink war 0.1 ccm.

Reine Oxyde. Da der Vorrat an reinem Nb_2O_5 erschöpft war, wurde eine neue Menge des Materials hergestellt, wobei zwei verschiedene Proben des Niobsalzes verwendet und jede von diesen in drei Fraktionen geteilt wurde, welche in der folgenden Tabelle als I_1 , I_2 , I_3 , und II_1 , II_2 , II_3 bezeichnet sind.

Verfahren. Da jede Bestimmung in genau derselben Weise durchgeführt wurde, so seien hier die genauen Einzelheiten der Methode angegeben: Die Oxyde (oder Mischungen der Oxyde) werden mit 5 g Kaliumbisulfat in einem 30—40 g schweren Platintiegel geschmolzen. Zur erkalteten Schmelze werden 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gegeben und vorsichtig erhitzt bis eine vollständig klare Lösung erreicht ist, welche man erkalten läßt. Der Inhalt des Tiegels wird in ein Becherglas gebracht und der Tiegel mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure ausgespült. Die Lösung muß vollkommen klar sein (eine Trübung zeigt an, daß die Schmelzung nicht vollkommen ist). Dann werden 2 g Bernsteinsäure zugegeben, und der Inhalt des Becherglases kurze Zeit durchgerührt, dann läßt man ungefähr 20 ccm einer gesättigten wässrigen Lösung von Bernsteinsäure aus einer Waschflasche unter konstantem Rühren in feinem Strahl fließen, dann wird Wasser bis zu einem Volumen von 200 ccm zugegeben und die Lösung auf 75°C erwärmt. Inzwischen ist der Reduktionsapparat hergerichtet worden, indem man 200 ccm 5%iger, auf 75°C erwärmter, Schwefelsäure hat durchfließen lassen; diese Säure wird weggegossen und der Apparat wieder mit 20%iger, auf 75°C erwärmter, Schwefelsäure gefüllt. Die Nioblösung wird durch den Apparat geschickt und zuerst mit 50 ccm 20%iger Schwefelsäure und dann mit 200 ccm 5%iger Schwefelsäure nachgespült. Die reduzierte Lösung, welche tief braun gefärbt ist, wird mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung titriert; diese ganze Operation wird in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Bei der Titration geht die Farbe der Lösung zuerst von braun in grün über, dann durch mehrere Nuancen von blau hindurch, bis zur Entfärbung; der Endpunkt ist erreicht, wenn die Lösung die charakteristische

Farbe des Kaliumpermanganats angenommen hat. Der Endpunkt ist sehr scharf. Nach jeder Bestimmung werden einige Zentimeter der Zinkschicht entfernt und durch frisches Material ersetzt; dies ist notwendig, weil sich sonst eine Schicht von fein verteiltem Zink ansammelt, die zuletzt den Apparat verstopft.

Verschiedene Oxydproben.

Nr.	Probe	Angew. Nb ₂ O ₅	Zeit in Minuten	KMnO ₄ ccm	Nb ₂ O ₅ per ccm Lösung	Nb ₂ O ₅ per ccm N/10
23	I ₁	0.2148	10	28.00	0.007671	0.007477
24	I ₁	0.2051	16	26.60	0.007711	0.007515
25	I ₂	0.2017	27	26.80	0.007526	0.007335
26	I ₂	0.2012	31	27.50	0.007316	0.007131
27	I ₂	0.2010	24	26.70	0.007528	0.007337
28	I ₂	0.2033	37	26.90	0.007557	0.007366
29	I ₃	0.2079	23	27.60	0.007532	0.007341
30	I ₃	0.2031	35	27.05	0.007508	0.007318
31	II ₁	0.2011	20	27.85	0.007221	0.007038
32	II ₁	0.2012	28	27.95	0.007199	0.007016
33	II ₂	0.1997	16	27.80	0.007183	0.007002
34	II ₂	0.2048	16	28.00	0.007314	0.007129
35	II ₂	0.2035	16	27.75	0.007333	0.007148
36	II ₃	0.2012	16	27.50	0.007316	0.007131
37	II ₃	0.2031	18	27.80	0.007306	0.007121
38	II ₃	0.2077	12	28.45	0.007301	0.007116
39	II ₃	0.2033	15	27.85	0.007300	0.007115

Die Resultate ergeben höchste Reinheit von Probe II₁ und II₂, während II₃ mit einer kleinen Menge von Tantal verunreinigt zu sein scheint. Alle Proben „I“ ergeben die Gegenwart einer geringen Menge von Tantal.

Reinigung der Oxyde. Die obigen Proben, welche die Gegenwart von Verunreinigungen ergaben, wurden in folgender Weise gereinigt: Alle Proben „I“ wurden vereinigt, mit Kaliumbisulfat geschmolzen usw. wie gewöhnlich bei der fraktionierten Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride. Die Lösung der Kaliumdoppelfluoride wurde fast bis zur Trockne abgedampft, in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und krystallisieren gelassen bis sich ein Krystallbüschel ausschied, das bei genauer Untersuchung die Anwesenheit einiger Nadeln von K₂TaFl₇ ergab. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde durch ein Filter abgossen und die Krystalle weggeworfen. Die Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure abgedampft,

mit Wasser gekocht usw. wie gewöhnlich, bis zuletzt ein Oxyd erhalten wurde, das mit I_A bezeichnet ist.

Probe II_3 wurde in genau derselben Weise wie die vereinten Proben „I“ gereinigt, jedoch sowohl die Krystalle wie die Mutterlauge in Oxyde verwandelt. Das aus den Krystallen erhaltene ist mit II_{3a} , das aus der Mutterlauge mit II_{3b} bezeichnet.

Bestimmungen mit diesen Proben ergaben folgende Resultate:

Nr.	Probe	Angew. Nb_2O_5	Zeit in Minuten	$KMnO_4$ ccm	Nb_2O_5 per ccm Lösung	Nb_2O_5 per ccm N/10
40	I_A	0.2015	6	27.90	0.007221	0.007038
41	I_A	0.2017	7	27.85	0.007242	0.007059
42	II_{3a}	0.2055	13	27.70	0.007419	0.007231
43	II_{3a}	0.2090	15	27.80	0.007518	0.007327
44	II_{3b}	0.2223	16	30.55	0.007277	0.007092
45	II_{3b}	0.2431	17	33.60	0.007235	0.007052

Wie erwartet zeigt sich bei Probe I_A die Wirkung der Reinigung; sie gibt Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von II_1 und II_2 übereinstimmen. Ähnlich zeigt II_{3a} die Anwesenheit von Tantal, während Probe II_{3b} von demselben Reinheitsgrad ist wie Proben II_1 , II_2 und I_A .

Reduktionsgrad des Niobs.

Der $1/10$ -norm. Faktor der Kaliumpermanganatlösung war 1.0260.

1 ccm dieser Lösung = $0.007232 Nb_2O_5$.

1 ccm $1/10$ -norm. Lösung = $0.007052 NO_2O_5$.

Molekulargewicht von $Nb_2O_5 = 267$.

Wasserstoffäquivalent von Nb_2O_5 unter den näher angegebenen Bedingungen reduziert:

$$\frac{0.0267}{0.007052} = 3.786$$

Mole Sauerstoff wurden verbraucht um das bei der Reduktion von 1 Mol Nb_2O_5 unter den angegebenen Bedingungen entstandene Produkt zu oxydieren:

$$\frac{3.786}{2} = 1.893.$$

$$5 - 1.893 = 3.107.$$

Daraus wurde Nb_2O_5 zu $Nb_2O_{3.107}$ reduziert, dies entspricht fast einem Oxyd $Nb_{20}O_{31}$.

Reduktion durch Zugabe von unamalgamiertem Zink.

Es wäre möglich, daß es von Vorteil ist, die Nioblösung anstatt im JONESchen Reduktor in einer Flasche mit Zink zu reduzieren. Es wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, ohne jedoch befriedigende Resultate zu ergeben. Die Ursache der Fehlresultate ist nach unserer Meinung darin zu suchen, daß bei der zur Lösung nötigen großen Konzentration der Schwefelsäure die Wirkung auf das Zink eine so energische ist, daß der Prozeß nicht genügende Zeit, um eine beträchtlichere Reduktion des Niobs zu erzielen, fortgeführt werden kann, ohne übermäßige Zinkmengen zuzugeben.

Mischungen von Niob und Tantal.

Es wurden zunächst, wie die folgende Tabelle zeigt, Mischungen von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 analysiert:

Nr.	Angew. Nb_2O_5	Angew. Ta_2O_5	Zeit in Minuten	KMnO_4 ccm	Gefunden Nb_2O_5
46	0.2051	0.050	15	27.15	0.1972
47	0.2195	0.050	8	29.90	0.2171
48	0.2039	0.050	6	27.40	0.1990
49	0.2024	0.100	9	27.50	0.2001
50	0.2008	0.100	8	27.50	0.1997
51	0.1175	0.100	12	15.80	0.1148
52	0.1098	0.100	9	15.60	0.1133
53	0.1116	0.100	5	15.10	0.1097
54	0.1394	0.200	10	19.30	0.1401
55	0.1288	0.200	6	17.00	0.1235
56	0.0513	0.200	7	6.85	0.0498

Das zu dieser Mischung verwendete Ta_2O_5 wurde in einem blinden Versuch durch den Reduktionsapparat geschickt und die zur Titration nötige Menge Permanganat festgestellt.

Analysen von Mineralien.

Die Methode wurde zunächst auf die Analyse von Mineralien angewendet und zum Vergleich die Mineralien auch durch die Methode der fraktionierten Krystallisation analysiert, worüber nähere Angaben folgen:

Krystallisationsmethode. Schmelzen von 1—2 g des Minerals mit 8—16 Teilen Kaliumbisulfat. Kochen mit Wasser und Filtrieren. Waschen mit heißem Wasser bis das Waschwasser nur

mehr schwache Schwefelsäurereaktion gibt. Auf dem Filter mehrere Male (jedesmal mit 15—20 ccm) mit heißem, gelbem Schwefelammonium waschen, wobei man auf dem Filter so gut als möglich durchrührt, um die Wirkung zu erhöhen. Zuerst mit Wasser waschen bis zur Entfernung des Schwefelammons, dann mit verdünnter Schwefelsäure um Eisensulfid zu entfernen, dann mit heißem Wasser die Schwefelsäure verdrängen. Der Rückstand auf dem Filter soll nun rein weiß sein und nur mehr Kieselsäure, Niob- und Tantalsäure enthalten. Auf dem Filter mit warmer, verdünnter Fluorwasserstoffsäure lösen.¹

Es wird ungefähr dasselbe Gewicht wie die angewendete Probe Kaliumfluorid zugegeben. Abdampfen auf dem Wasserbad bis die Masse eben beim Erkalten erstarrt. Lösen in möglichst wenig heißem Wasser und krystallisieren lassen. Das Tantal krystallisiert als K_2TaF_7 in Form von Nadeln, das Niob als $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ in Form von Blättchen. Diese Krystalle müssen sorgfältig, wenn nötig unter Benutzung einer Lupe, untersucht werden, ob Nadeln, Blättchen oder beides da sind. Die erste Krystallisation besteht fast immer aus Nadeln, ist also frei von Niob. Sind keine Blättchen vorhanden, so wird durch ein kleines Filter filtriert, indem man das Filtrat in einer Platinschale auffängt, und sparsam mit leicht mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem und ca. 1 g Kaliumfluorid auf je 100 ccm enthaltendem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne genau wie vorher verdampft, in siedendem Wasser aufgenommen usw., die Nadeln, wenn sie frei von Blättchen, abfiltriert und zwar durch dasselbe Filter, das für die erste Krystallisation benutzt worden war. Dies Verfahren wird fortgesetzt bis eine Krystallisation erhalten wird, die aus einer Mischung von Nadeln und Blättchen besteht. Ist dies erreicht, wird allmählich eine kleine Menge des Waschwassers (1—2 ccm auf einmal) unter Rühren zugegeben, bis die Blättchen wieder verschwunden. Die Nadeln werden wie zuvor abfiltriert und sparsam mit dem Waschwasser ausgewaschen. Das Filtrat soll nun alles Niob, die Krystalle auf dem Filter alles Tantal, als Doppelfluoride enthalten. Das Tantalsalz wird mit heißem Wasser und unter Zusatz von einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure vom Filter gelöst. Die letztere ist notwendig, um die Bildung einer unlöslichen Tantalverbindung zu verhindern. Es wird

¹ Ein dunkel gefärbter Rückstand zeigt an, daß der Aufschluß nicht vollständig war und der Rückstand muß wie zuvor geschmolzen und weiter behandelt werden.

nun sowohl zur Niob- wie zur Tantallösung Schwefelsäure zugegeben und eingedampft bis dicke Nebel von SO_3 entweichen, um das Fluor zu entfernen, und dann mit einer großen Menge Wasser gekocht. Jedes Element wird dabei als das betreffende Oxyd oder Hydroxyd als wasserunlöslich gefällt. Filtrieren, waschen mit heißem Wasser, 10 Minuten auf dem Gebläse glühen und wägen.

Bemerkung: Das Abdampfen der Fluoridlösung muß mit großer Sorgfalt ausgeführt werden, denn wenn zu weit eingedampft wird, werden die Salze (besonders das Tantal) leicht zersetzt und dabei wasserunlöslich. Wenn nicht weit genug eingedampft wird, so bleibt zuviel Fluorwasserstoffsäure zurück, was zur Folge hat, daß das Niob nicht in Form von Blättchen, sondern in Form von Prismen krystallisiert, welche schwer von den Nadeln des Tantalsalzes zu unterscheiden sind.

Mafsanalytische Methode. 0.2—1.0 g des Minerals werden mit 5—10 g Kaliumbisulfat geschmolzen und bis zum Lösen des Niederschlags vom Filter mit Fluorwasserstoffsäure in genau der gleichen Weise wie bei der Krystallisationsmethode vorgegangen. Zu der fluorwasserstoffsäuren Lösung, welche das Niob und Tantal enthält, werden in einer Platinschale 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugegeben und eingedampft bis schwere Nebel entweichen. Nun einige Kubikzentimeter Schwefelsäure noch zugeben und das Abdampfen bis zum Entweichen der SO_3 -Nebel wiederholen. Man läßt die Lösung abkühlen, in kaltes Wasser fließen, wäscht die Platinschale gut aus und gibt bis zu einem Volumen von 500 ccm Wasser zu. Bis zum Sieden erhitzen und einige Minuten kochen. Filtrieren, mit kochendem Wasser auswaschen bis nur mehr schwache Schwefelsäurereaktion auftritt. 10 Minuten scharf auf dem Gebläse glühen und wägen. Dies gibt das Gewicht der Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zusammen. Nun wird mit 5 g Kaliumbisulfat geschmolzen, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und bis zur vollständigen klaren Lösung erhitzt. Die Lösung wird in ein Becherglas gebracht, der Tiegel mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure ausgespült und abkühlen gelassen.¹ Es werden 2 g Bernsteinsäure unter Rühren zugefügt, und dann ungefähr 20 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von Bernsteinsäure in feinem Strahl aus einer Waschflasche zugegossen, indem dabei, um die Lösung der Bernsteinsäure zu begünstigen, die Flüssigkeit ständig in Bewegung gehalten wird. Dann wird allmählich Wasser bis zu einem Volumen von

¹ Eine Trübung zeigt, daß der Aufschluß der Oxyde unvollständig war.

200 ccm unter ständigem Rühren zugegeben, auf 75° C erhitzt und wie auf S. 387 beschrieben reduziert und titriert.

Nr.	Probe	Maßanalytische Methode		Krystallisationsmethode	
		Nb ₂ O ₅ %	Ta ₂ O ₅ %	Nb ₂ O ₅ %	Ta ₂ O ₅ %
57	A	53.52	22.84	57.13	21.09
58	A	54.06	22.69	56.82	21.30
59	A	54.42	22.40	—	—
60	A	54.84	23.08	—	—
61	B	27.11	54.27	31.63	50.36
62	B	27.44	53.91	30.24	51.24
63	C	14.39	67.86	17.85	64.63
64	C	14.30	68.26	—	64.41
65	D	17.27	53.21	26.66	43.43
66	D	16.48	53.92	27.03	43.98
67	D	16.32	—	—	—
68	D	16.07	—	—	—

Probe „D“ enthält große Mengen Zinn, welche, wie die Erfahrung gezeigt hat, schwer von Niob und Tantal zu trennen sind. Das Zinn sammelt sich bei der Krystallisationsmethode beim Niob an und verursacht so zu hohe Werte für Niob. Bei der maßanalytischen Methode hat das Zinn keinen Einfluß auf die Bestimmung des Niobs, aber es hat zur Folge, daß die Tantalwerte (die durch Differenz bestimmt werden), zu hoch werden.

Vergleich zwischen der maßanalytischen und der Krystallisationsmethode.

Der Columbit A wurde wieder in drei Teilen durch die Krystallisationsmethode analysiert. Die als Ergebnis dieser Analysen erhaltenen Niob- und Tantaloxys wurden wieder für sich geschmolzen und das Niob auf maßanalytischem Wege bestimmt. Die Resultate sind unten angegeben.

Es zeigt sich hier, daß im Tantaloxyd, wie es mit Hilfe der Krystallisationsmethode erhalten wird, noch Nb₂O₅ enthalten ist, und obwohl keine direkten Versuche zur Bestimmung des Ta₂O₅ im Nioboxyd ausgeführt wurden, so ergibt das Resultat der Titration unzweifelhaft seine Anwesenheit.

Diese volumetrischen Bestimmungen ergaben einen Durchschnittsgehalt von 54.73% Nb₂O₅, während der auf die gewöhnliche volumetrische Methode (S. 392) erhaltene Durchschnittsgehalt 54.21%

Nb_2O_5 ist, und es ist somit zur Genüge bewiesen, daß die Krystallisationsmethode falsche Werte gibt.

Nr.	Krystallisationsmethode					Volumetrische Methode			
	Angew. Mineral	Gef. Nb_2O_5	Gef. Ta_2O_5	Nb_2O_5 %	Ta_2O_5 %	Nb_2O_5 aus d. Nb_2O_5	Nb_2O_5 aus d. Ta_2O_5	Gesamtgehalt an Nb_2O_5	Nb_2O_5 %
69	0.5873	0.3294	0.1136	56.09	19.35	0.3164	0.00289	0.3193	54.37
70	0.5737	0.3198	0.1185	55.74	20.65	0.3089	0.00723	0.3161	55.10
71	0.5264	0.2995	0.1080	56.89	20.51				

Zusammenfassung.

1. Eine Kaliumsulfat-Schwefelsäurelösung von Niob und Tantal, zu welcher Bernsteinsäure gesetzt worden ist, kann sehr stark verdünnt und erhitzt werden, ohne daß eine unlösliche Verbindung eines dieser Elemente sich ausscheidet.

2. Das Niob dieser Lösung kann durch Hindurchschicken durch einen JONESchen Reduktor reduziert und nachher das Niob auf maßanalytischem Wege mit Kaliumpermanganat bestimmt werden.

3. Weder das Tantal noch die Bernsteinsäure werden bei diesem Reduktions- und Oxydationsprozesse angegriffen.

4. Die Temperatur der Nioblösung soll bei der Reduktion 75°C sein, das Niob soll sogleich titriert und die ganze Operation in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden.

5. Der Amalgamationsgrad des im Reduktor verwendeten Zinks ist von großer Bedeutung, das günstigste Verhältnis ist 600 g gesiebtes Zink auf 0.5 g Quecksilber.

6. Die Methode der fraktionierten Krystallisation ergibt besten Falles annähernde Trennung von Niob und Tantal. Etwas Tantal bleibt mit dem Niob in Lösung, und kleine Niobmengen werden vom Tantal eingeschlossen.

7. Die volumetrische Methode gibt niedrigere Werte für Niob und entsprechend höhere für Tantal, als die Krystallisationsmethode.

8. Die volumetrische Methode ist nicht absolut genau, aber viel genauer als die Krystallisationsmethode und kann in bedeutend kürzerer Zeit ausgeführt werden.

9. Unter den angegebenen Bedingungen wird das Niob zu einer Oxydationsstufe, die dem Oxyd $\text{Nb}_2\text{O}_{3.107}$ entspricht, reduziert (d. h. 1 ccm $1/10$ -norm. Kaliumpermanganatlösung entspricht $0.007052 \text{ Nb}_2\text{O}_5$).

New-York, City, Quantitative Laboratory, Columbia University.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1909.

Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden organischen Substanzen.

Von

B. N. MENSCHUTKIN.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Jod- und Brommagnesiums in den sie bildenden organischen Substanzen (weiter einfach als „Löslichkeit der Molekularverbindung“ bezeichnet) war bei 42 Systemen eingehend untersucht, und die wichtigeren Ergebnisse der Untersuchung in meinen früheren Abhandlungen¹ veröffentlicht. Die Eigenschaften der untersuchten Molekularverbindungen — ich muß nur an ihre große Hygroskopizität und an ihren leichten Zerfall bei höheren Temperaturen erinnern — tragen wenig dazu bei, um sehr genaue Beobachtungen machen zu können; doch gelang es die Löslichkeitskurven in vielen Fällen in einem ziemlich großen Temperaturintervalle zu verfolgen. Die Temperaturgrenzen waren hier gegeben einerseits durch die Temperatur der Zersetzung — welche bei den meisten untersuchten Verbindungen schon unter 200° beginnt —, andererseits durch diejenige Temperatur, welche man noch leicht ohne besondere Vorrichtungen erreichen kann, also etwa –20°. Da nun die Mehrzahl der organischen Solvenzien, mit welchen ich zu tun hatte, bei sehr niedriger Temperatur schmelzen, so war es vielfach unmöglich, die Untersuchung vom Schmelzpunkte der organischen Substanz anzufangen; bei vielen Systemen sind deshalb nur Teile der Löslichkeitskurve studiert worden, bei wenigen dagegen auch die Schmelzpunktserniedrigungskurve der organischen

¹ *Z. anorg. Chem.* **49**, 34. 207; **52**, 9. 152; **53**, 26; **54**, 89; **61**, 100. 113; **62**, 40. 45.

Substanz durch Zusatz der Molekularverbindung ermittelt. Diese letzteren, mit den ihnen eigenen eutektischen Punkten (Kryopunkten), sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

System:	Smp. d. organ. Verbindung	Eutektischer Punkt	
		Temp.	Zusammensetzung: ¹
MgBr ₂ .6CH ₃ CONH ₂ —CH ₃ CONH ₂	82°	50.5°	13.2
MgJ ₂ .6CH ₃ CONH ₂ —CH ₃ CONH ₂	82	49	15.1
MgBr ₂ .6CH ₃ CONHC ₆ H ₅ —CH ₃ CONHC ₆ H ₅	112	107.5	81
MgBr ₂ .6CO(NH ₂) ₂ —CO(NH ₂) ₂	132	108	25.9
MgBr ₂ .6CONH ₂ OC ₂ H ₅ —CONH ₂ OC ₂ H ₅	49	35	11.9
MgJ ₂ .6CONH ₂ OC ₂ H ₅ —CONH ₂ OC ₂ H ₅	49	32	14.4

In beiden Fällen, wo Systeme von MgBr₂ und MgJ₂ mit derselben organischen Substanz vorliegen, sehen wir, daß der eutektische Punkt beim System mit Jodmagnesium niedriger liegt, als im System mit Brommagnesium: eine Tatsache, die auch bei den Kryopunkten der vielfach untersuchten Systeme des Wassers mit Bromiden und Jodiden oft beobachtet wird.

Gehen wir nun zu den Löslichkeitskurven der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums über, um den Einfluß, welchen der Ersatz einer organischen Substanz durch die andere auf den Verlauf der Kurven ausübt, zu ermitteln, so muß man vor allem hervorheben, daß sämtliche untersuchten Systeme, obwohl formell nur zwei Komponenten — Magnesiumhalogenid und organische Substanz — enthaltend, in Wirklichkeit weit mehr verschiedene Molekül-gattungen haben und daher nach dem Vorschlage von H. BAKHUIS ROOZEBOOM und A. ATHEN² pseudobinär genannt werden können. Die Diagramme dieser Systeme werden durch einige sich gegenseitig schneidende Löslichkeitskurven charakterisiert; jede Kurve hat als krystallinische Phase eine Molekularverbindung des Magnesiumhalogenids mit verschiedener Zahl der Moleküle organischer Substanz. In einigen Fällen konnte ich solcher Löslichkeitskurven bis drei beobachten, entsprechend dreien Molekularverbindungen (z. B. im System MgBr₂—Anilin, wo folgende Verbindungen existieren: MgBr₂.6C₆H₅NH₂, MgBr₂.4C₆H₅NH₂ und MgBr₂.2C₆H₅NH₂). Der-

¹ Die Zusammensetzung der Kryopunkte ist durch die Anzahl der Moleküle der organischen Substanz, auf eine Molekül des Magnesiumhalogenids bezogen, ausgedrückt; also bedeutet z. B. die erste Zahl, daß das System im eutektischen Punkte die Zusammensetzung: MgBr₂.13.2CH₃CONH₂ hat.

² Zeitschr. phys. Chem. 53 (1905), 449.

artige Diagramme waren nur für Systeme aus einem Salze und Wasser, im Falle daß sich mehrere Hydrate bilden, bekannt.

In einigen Fällen werden die Löslichkeitskurven noch verwickelter, indem sich zwei nicht mischbare Lösungen bilden; von solchen Systemen ist das System Magnesiumbromid—Äthyläther, welches in den ersten Abhandlungen¹ beschrieben war, am kompliziertesten zusammengestellt, denn hier bildet Magnesiumbromid mit Äthyläther zwei Molekularverbindungen, die zwei nicht mischbare flüssige Phasen mit dem Äther geben. Solche Verhältnisse waren, soweit mir bekannt, bei den Lösungen eines Salzes nur äußerst selten beobachtet.²

Um nun die Löslichkeiten trotz der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen untereinander vergleichen zu können, habe ich ausschließlich Löslichkeitskurven derjenigen Molekularverbindungen gewählt, welche die größte Anzahl Moleküle organischer Substanz enthalten, also nur Verbindungen der Typen $\text{MgR}_2 \cdot 6\text{X}$ und $\text{MgR}_2 \cdot 2\text{X}$. Da es weiter ganz willkürlich ist, die Löslichkeit verschiedener Verbindungen bei irgend einer Temperatur zu vergleichen — selbstverständlich fallen dann, bei dem großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, die Daten fast immer auf ganz verschiedene Teile der Kurven —, so benutzte ich zum Vergleiche die Löslichkeitskurven und stellte dieselben zu diesem Zwecke in folgenden Figuren zusammen. In diesen Diagrammen finden sich die Schmelzpunkte der Molekularverbindungen in einem Punkte; auch sind die eutektischen Punkte als auf einer Abszisse liegend angenommen, so daß jede vollständige Löslichkeitskurve im Diagramm die gleiche Strecke einnimmt. Die Temperatur des eutektischen Punktes ist dabei in den Fällen, wo er nicht experimentell bestimmt werden konnte, als nahe den Schmelzpunkten der organischen Substanzen liegend angenommen.³

¹ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 34. 207.

² Vgl. B. EGGING, *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 456.

³ Dabei ist freilich noch die Annahme gemacht, daß bei niederen Temperaturen keine Molekularverbindung mit größerer Zahl (als 6 bzw. 2) der Moleküle der organischen Substanz sich bildet; diese Annahme ist nur bei den Alkoholen vielleicht zweifelhaft, bei anderen Systemen liegen dagegen die Löslichkeitskurven schon bei 0° so nahe von der Ordinatenachse, daß das Auftreten neuer Molekularverbindungen als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden kann, zudem auch das Auftreten solcher bei den Systemen mit höher schmelzenden organischen Substanzen nicht beobachtet war. Jedenfalls üben diese Umstände keinen großen Einfluß auf die relative Lage der Kurven

In meinen früheren Abhandlungen habe ich schon hervorgehoben, daß die Löslichkeitskurven der Molekularverbindungen, welche von organischen Substanzen gleichartigen chemischen Charakters gebildet sind, einen analogen Verlauf haben; das war z. B. bei den Krystallalkoholaten, Verbindungen mit Estern und anderen der Fall. Andererseits haben einen ähnlichen Verlauf Kurven der Löslichkeit solcher Molekularverbindungen, die organische, chemisch miteinander

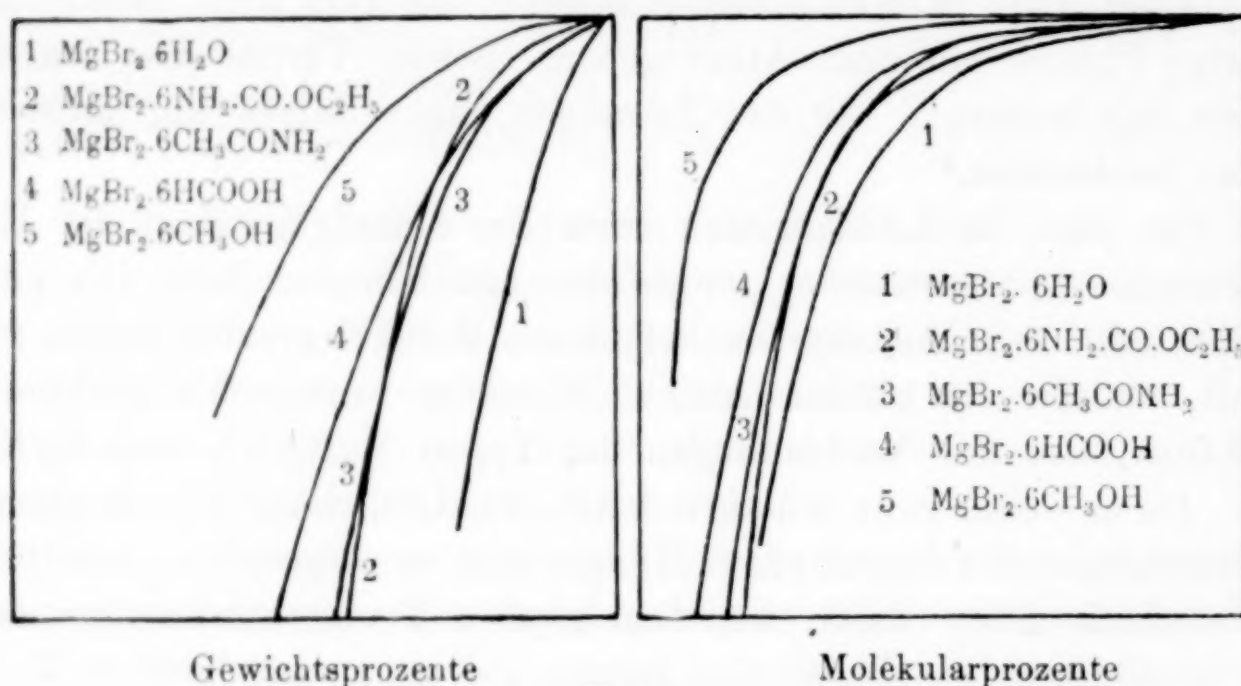


Fig. 1.

nicht verwandte Substanzen enthalten: das ist z. B. bei den Löslichkeitskurven der Verbindungen des Magnesiumbromids mit Acetamid und mit Wasser, mit Ameisensäure und mit Wasser beobachtet worden. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es möglich, alle erhaltenen Löslichkeitskurven in gewisse Klassen einzuteilen.

Zur ersten Klasse gehören die Löslichkeitskurven der Hexahydrate des Brom- und Jodmagnesiums, der Methylalkoholate, der Verbindungen mit Ameisensäure, Acetamid, Urethan, Harnstoff, Anilin. Die wichtigsten Repräsentanten sind in Fig. 1, in Gewichts- und Molekularprozenten ausgedrückt, gegeben. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen — der Gehalt an der Molekularverbindung eingetragen, indem links reines Lösungsmittel (0%), rechts — reine Molekularverbindung (100%) sich befinden.

Alle diese Kurven haben keine Biegungen und sind untereinander vollkommen analog.

in den Diagrammen, weil bei den Systemen, wo Kryopunkte nicht ermittelt waren, diese, den Schmelzpunkten der organischen Verbindungen entsprechend, sehr tief liegen; die Löslichkeitskurven derartiger Systeme sind nur in ihren oberen Teilen ermittelt und dementsprechend in die Figuren aufgenommen.

Die zweite Klasse bilden die auf Fig. 2 abgebildeten Löslichkeitskurven; hierher gehören Krystallalkoholate aufser dem Methylat und Verbindungen mit der Essigsäure. Von diesen sind nur die letzten Kurven vollständig, die ersten dagegen nur in ihren oberen

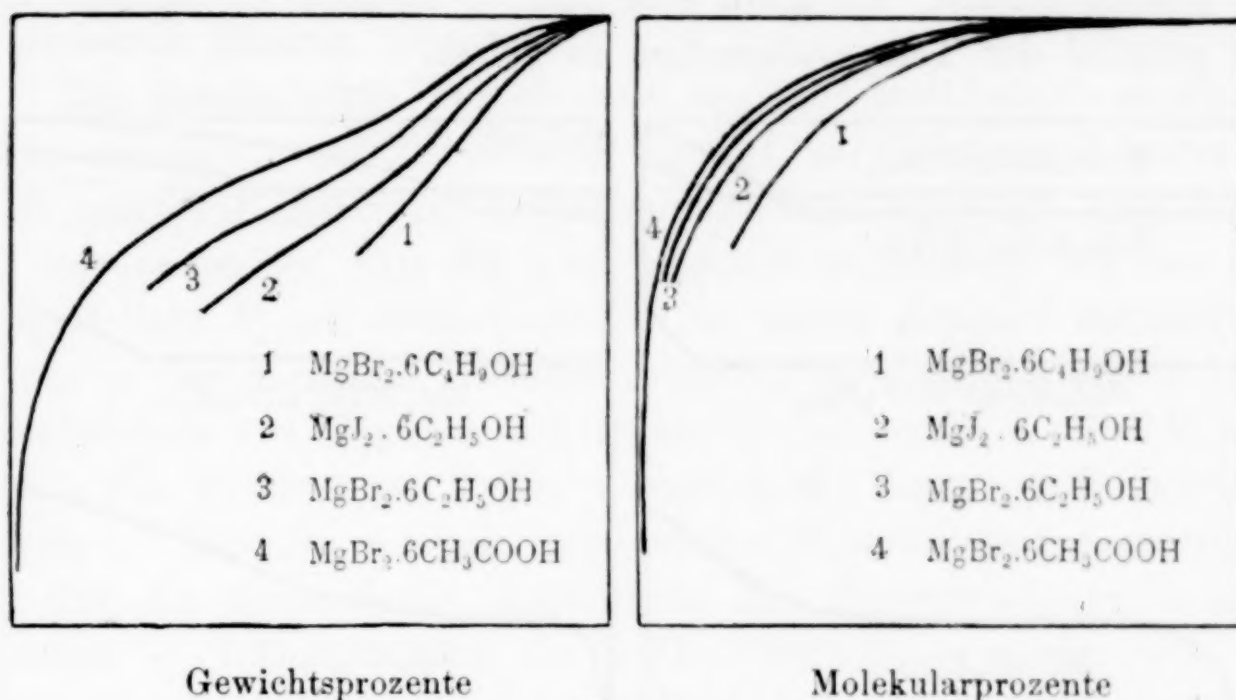


Fig. 2.

Teilen erforscht. Die in Gewichtsprozenten ausgedrückten Kurven ändern zweimal ihre Richtung, indem bei etwa 80% die Kurve sich zur Ordinatenachse wendet und dann bei etwa 10—20% wieder einen Wendepunkt hat, um nun fast parallel der Ordinatenachse

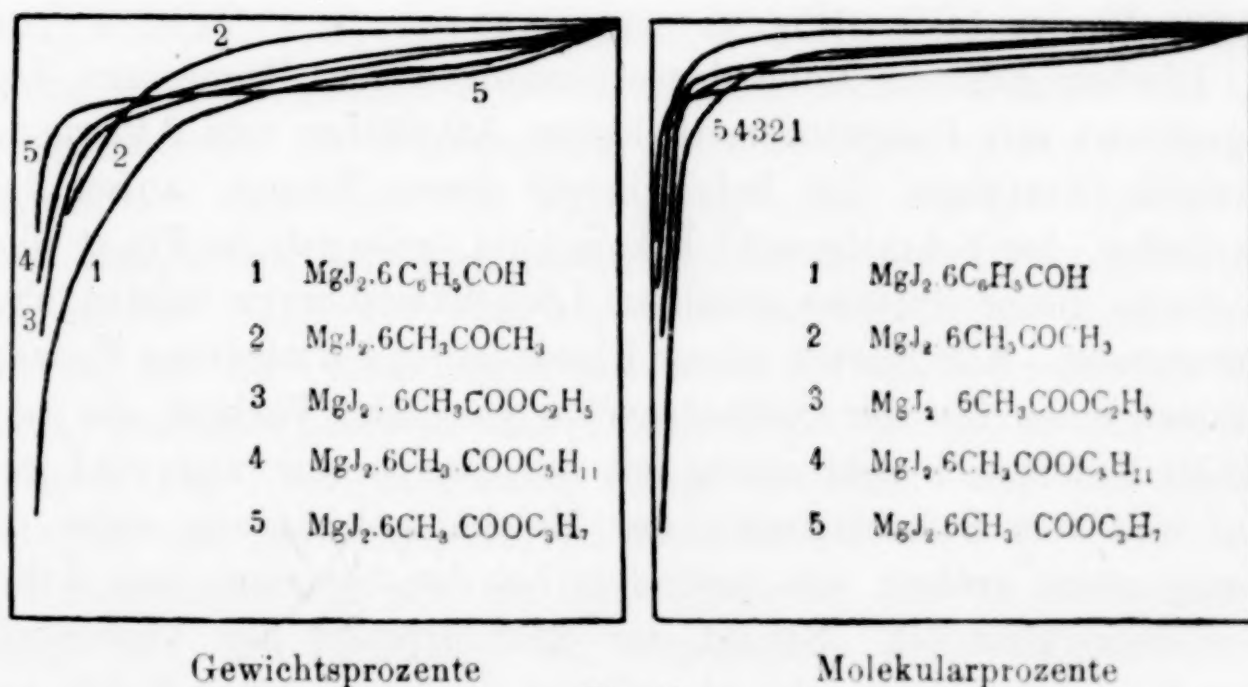


Fig. 3.

zu laufen. Diese Klasse bildet den Übergang von der ersten zur folgenden Klasse.

Die dritte Klasse enthält Löslichkeitskurven der Molekularverbindungen mit Estern, Aldehyden und Ketonen (Fig. 3).

Keine einzige dieser Kurven ist vollständig, dennoch sind sie genügend charakterisiert. Sie alle laufen (vom Schmelzpunkte der Molekularverbindung gerechnet) bis zum Gehalt im System von 10 bis 15 Gewichtsprozenten der betreffenden Verbindung fast parallel der Abszissenachse, um dann eine scharfe Biegung zu machen und fast parallel der Temperaturachse zu gehen.

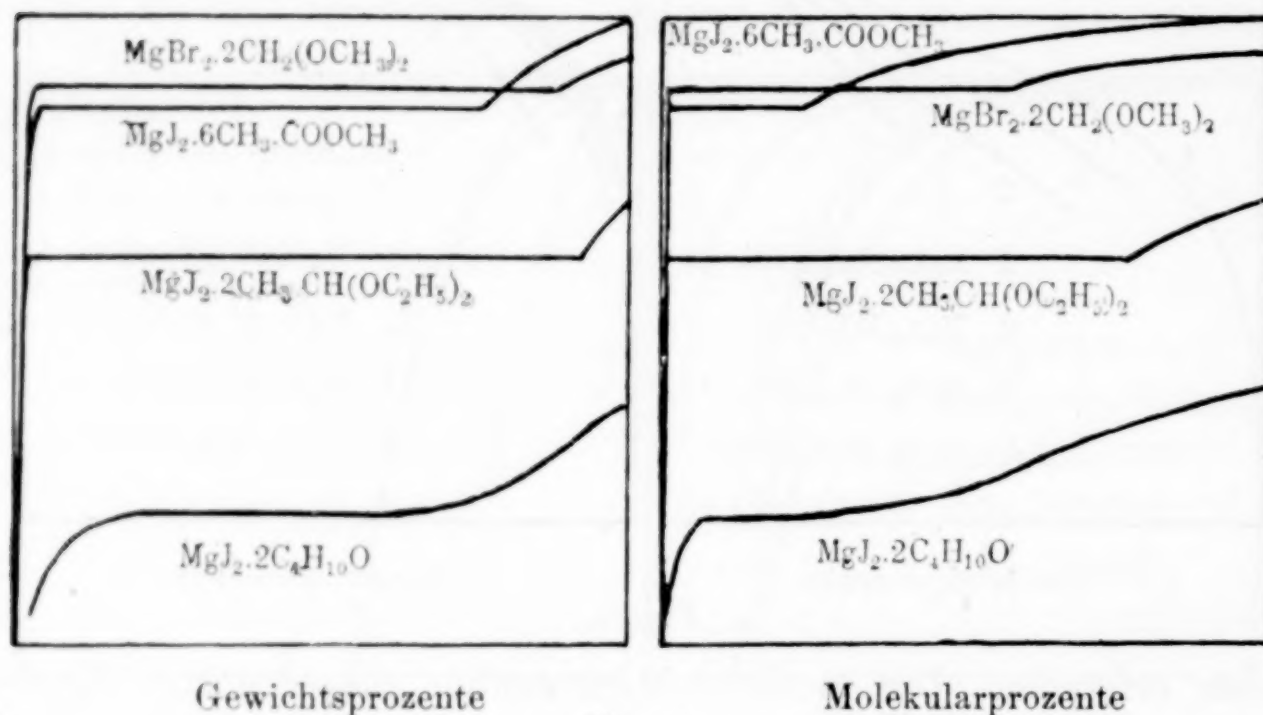


Fig. 4.

Zur letzten, vierten Klasse rechne ich die Löslichkeitskurven der Systeme, die in einem gewissen Konzentrationsintervalle zwei flüssige Phasen bilden (Fig. 4).

Hierher gehören Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Essigsäuremethylester, Äthyläther und Äthern der Aldehyde (Acetalen). Da bei keinem¹ dieser Körper, außer dem Äthyläther, der Schmelzpunkt bekannt ist, gebe ich in Fig. 4 bloß für einige dieser Systeme erhaltene Löslichkeitskurven wieder, ohne Umrechnung. Alle Kurven dieser Klasse haben bei niederen Konzentrationen einen fast der Ordinatenachse parallelen Verlauf; die Löslichkeit ändert sich sehr wenig mit der Temperatur und wird erst nicht weit vom Schmelzpunkte der Molekularverbindung unter der Lösung etwas größer, was besonders bei den Systemen mit Äthyläther bemerkbar ist. Sobald der Schmelzpunkt der Verbindung unter ihrer Lösung erreicht ist, erleidet die Kurve einen Knick und

¹ Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt des Essigsäuremethylesters (-100.4°) gehört, wie ein Vergleich mit der Originalabhandlung von LADENBURG und KRÜGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1818; **33**, 637—1899 u. 1900, zeigt, dem Ameisensäureäthylester.

verläuft nun in Form einer geraden Linie, die der Abszissenachse parallel liegt. Ein zweiter Knick zeigt den Punkt, von wo an beim Schmelzen der Komponenten nur eine Lösung entsteht; die Kurve nimmt ihr Ende im Schmelzpunkte der Molekularverbindung.

Alle beobachteten Löslichkeitskurven lassen sich in die vier beschriebenen Klassen einordnen.

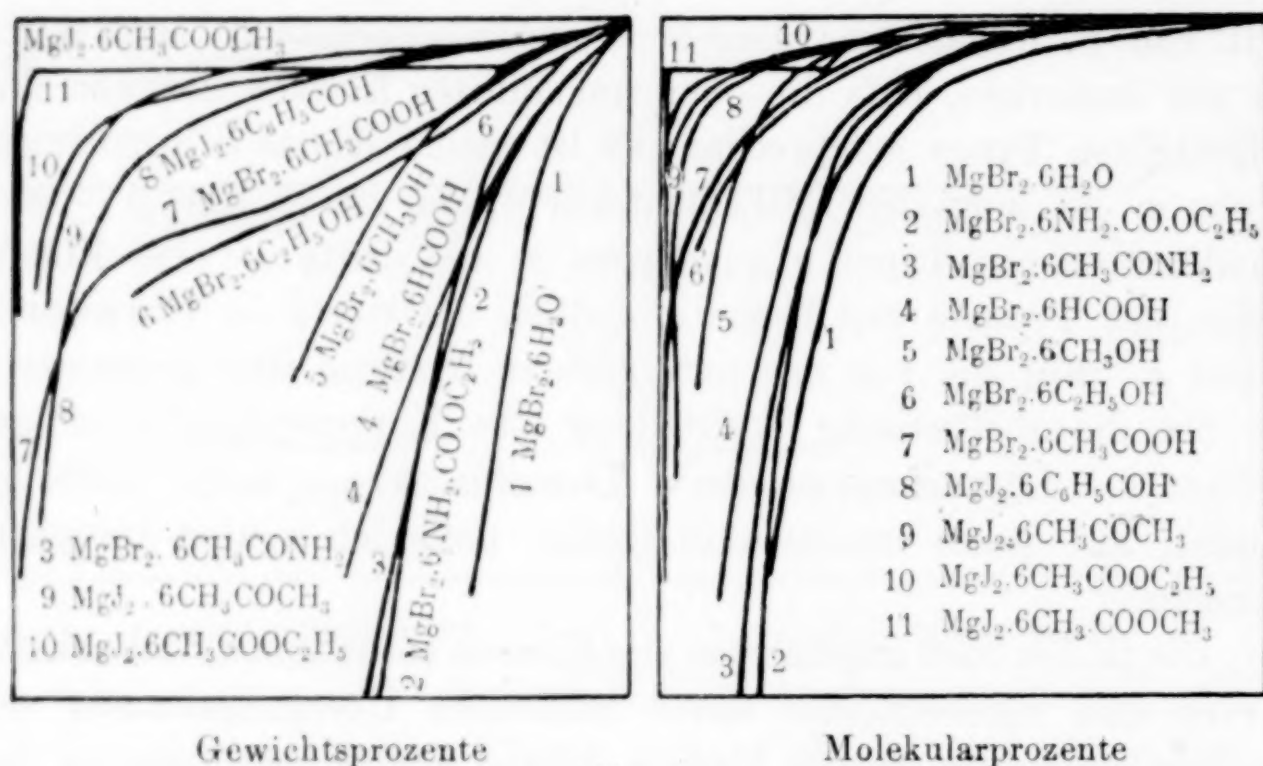
Die theoretischen Verhältnisse, die hier stattfinden, werde ich nicht erörtern; der theoretische Verlauf der Löslichkeitskurve ist z. B. von V. ROTHMUND¹ eingehend auseinandergesetzt, und werde ich nur bemerken, daß die oben angeführten Klassen den von ihm aufgestellten Typen entsprechen; so ist meine Klasse I ROTHMUNDS Typus *a*, der normalen Löslichkeitskurve; die zweite Klasse — eine Kombination von Typus *a* mit Typus *b*; die dritte — eine Kombination des Typus *b* mit Typus *c*, endlich die vierte — ROTHMUNDS Typus *e*. Für die von mir untersuchten Systeme sind gegenwärtig die für die theoretische Aufstellung des Kurvenverlaufes nötigen Größen — Lösungswärme (bzw. Dampfdruck) — noch nicht bestimmt; auf dieses interessante Gebiet hoffe ich später zurückzukommen.

Die in den oben angeführten vier Klassen enthaltenen Löslichkeitskurven sind untereinander durch zahlreiche Übergangsformen verbunden; so sind z. B. die Kurven dritter Klasse sehr nahe zu den Kurven vierter Klasse; und verlaufen die Löslichkeitskurven von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ analog. Auch gibt es solche Fälle in anderen Klassen, so daß man überhaupt alle Löslichkeitskurven als intermediäre zwischen zwei extremen Kurven (namentlich derjenigen von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, resp. $\text{MgJ}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, betrachten kann. Das Gesagte läßt sich gut an der Hand der Fig. 5 (wo elf der wichtigsten Löslichkeitskurven, nur für Verbindungen mit sechs Molekülen organischer Substanz, zusammengebracht sind; diese Figur ist genau so, wie die früheren Fig. 1—3, dargestellt) veranschaulichen: alle Kurven sind zwischen den genannten Kurven enthalten.

Betrachten wir nun die Reihenfolge der Kurven im Zusammenhange mit dem Charakter der organischen Substanz, welche die Molekularverbindung bildet und als Lösungsmittel dient, so sehen wir, daß diese Reihenfolge dieselbe ist, wie ich sie in meiner

¹ V. ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907. Allgemeine Typen der Löslichkeitskurven: S. 61; für meine Klasse III vgl. auch S. 107—108; für Klasse IV — auch S. 106—107 u. 121—122.

vorigen Abhandlung¹ für die Stabilität der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit organischen Substanzen aufstellte, so finden wir Löslichkeitskurven erster Klasse bei Verbindungen mit Wasser, Anilin, Acetamid, Urethan, Ameisensäure, Methylalkohol: alle diese Substanzen stehen in der Tabelle 2 der genannten Abhandlung (S. 47) an der Spitze; nach ihnen kommen die übrigen Alkohole und Essigsäure, die hier Kurven zweiter Klasse



geben; dann Ester, Aldehyde, Ketone — Kurven dritter Klasse bildend, schließlich, ganz am Ende der Tabelle, Äther, deren Kurven zur vierten Klasse gehören. Der Parallelismus zwischen dem Grade der Stabilität der Molekularverbindung und dem Verlaufe der Löslichkeitskurve tritt besonders hervor in den Fällen, wo wir Verbindungen, die ungefähr die gleiche Stabilität besitzen, haben; so sind Acetamid, Ameisensäure, Urethan etwa gleich stark mit Magnesiumbromid verbunden — und ihre Löslichkeitskurven liegen alle nahe aneinander. Verbindungen mit Äthylacetat und Aceton sind auch etwa gleich stabil, und wir sehen, daß ihre Kurven fast zusammenfallen.

Man kann also allgemein sagen, daß in den untersuchten Systemen, je stärker die die Molekularverbindung bildende Substanz mit dem Magnesiumhalogenid verbunden ist, desto näher die Löslichkeitskurve dieser Molekularverbindung zur Löslichkeitskurve des

¹ Z. anorg. Chem. 62 (1909), 45.

Hexahydrats in Wasser liegt; je schwächer — desto näher zur Löslichkeitskurve der Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.

In der vorigen Abhandlung (l. c.) habe ich gezeigt, daß die Reihenfolge der organischen Substanzen, welche den Grad der Stabilität der von ihnen gebildeten Molekularverbindungen charakterisiert, hauptsächlich durch die chemische Funktion, vielleicht auch durch den Assoziationsfaktor dieser organischen Substanzen bedingt wird; die stabilsten Verbindungen werden durch hydroxylhaltige Körper (Alkohole und Säuren) gebildet, dann folgen Ketone, Aldehyde und schließlich Äther. Da wir dieselbe Reihenfolge auch bei den Löslichkeitskurven haben, so liegt es nahe zu vermuten, daß auch der Verlauf der Kurven mit dem chemischen Charakter (bzw. Assoziationsfaktor?) der organischen Substanz zusammenhängt.¹ Schließlich sei noch betont, daß ohne Zweifel auch eine analoge nahe Beziehung bei den organischen Substanzen, welche die untersuchten Molekularverbindungen bilden, zwischen der Lösungswärme dieser Verbindungen und der chemischen Funktion existieren muß, da der Verlauf der Löslichkeitskurve, wie bekannt, vom Werte der Lösungswärme abhängt.

In der Literatur gibt es bis jetzt nur sehr wenige Arbeiten, die mit der Ermittlung der Löslichkeitskurven anorganischer Salze in organischen Solvenzien zu tun haben; von den umfangreicheren kann man nur ETARDS² Untersuchung nennen, andere Beobachter³ haben sich auf wenige Löslichkeitsbestimmungen beschränkt, aus welchen es unmöglich ist, den Verlauf der Löslichkeitskurve abzuleiten. In den Versuchen ETARDS ist die Reihenfolge der Löslichkeit (von der größten zur kleinsten) beim Quecksilberdichlorid⁴ die

¹ Wie ich in meiner vorigen Abhandlung (l. c.) zeigte, war der Grad der Stabilität der Molekularverbindung überhaupt nicht direkt dem Assoziationsfaktor (bzw. Dielektrizitätskonstante) der in ihr enthaltenden organischen Substanz proportional; ebenso läßt sich hier dieselbe Bemerkung in bezug auf den Verlauf der Löslichkeitskurven wiederholen. Es zeigen denselben Verlauf z. B. Verbindungen mit Wasser ($\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Anilin ($\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), obwohl ersteres sehr stark assoziiert ist und eine der größten Dielektrizitätskonstanten aufweist, letzteres dagegen nicht assoziiert und eine kleine Dielektrizitätskonstante besitzt. Sauerstoffhaltige Substanzen allein betrachtet, reihen sich dagegen im ganzen von stärker assoziierten zu weniger assoziierten ein.

² *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 503—574.

³ Vgl. die Zusammenstellung v. V. ROTHMUND, *Löslichkeit usw.*, S. 133—137.

⁴ Neuerdings hat auch L. MASCARELLI einige Löslichkeitskurven dieses Salzes bestimmt: *Gazz. chim. Ital.* 39 I (1909), 251—284.

folgende: Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Äthyl-, Methylalkohol, Äthyläther, Wasser, Essig-, Ameisensäure — also eine ganz andere, wie bei mir. In den letzten Untersuchungen P. WALDENS¹ finden wir auch Vergleichszahlen der Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 0° und 25° von quaternären Ammoniumjodiden und Metalljodiden; hier ist die Reihenfolge der organischen Solvenzien im ganzen der von mir bei den Magnesiumhalogenidverbindungen ermittelten analog. P. WALDEN stellt die Regel auf, daß im allgemeinen die Löslichkeit mit dem Werte des Assoziationsfaktors und der Dielektrizitätskonstante wächst. Ferner bestimmte er die Lösungswärme² der Jodide in verschiedenen Lösungsmitteln und fand, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit den größten Betrag bei den Solvenzien, die auch die größte Lösungswärme besitzen, hat.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 682.

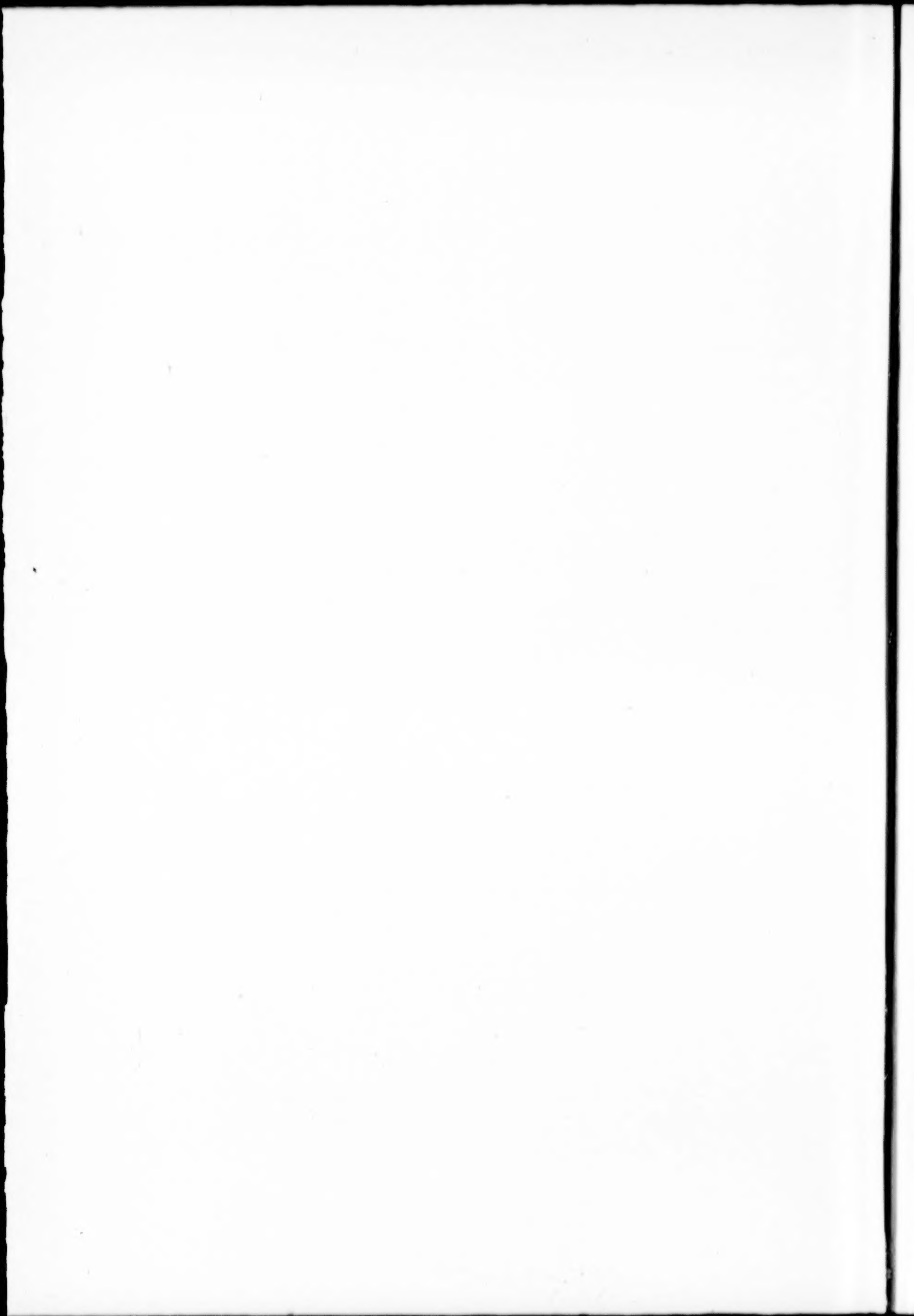
² *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 479.

St. Petersburg-Sosnouka, Polytechnisches Institut. Laboratorium der organischen Chemie, 14. April 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1909.



Fig. 1.



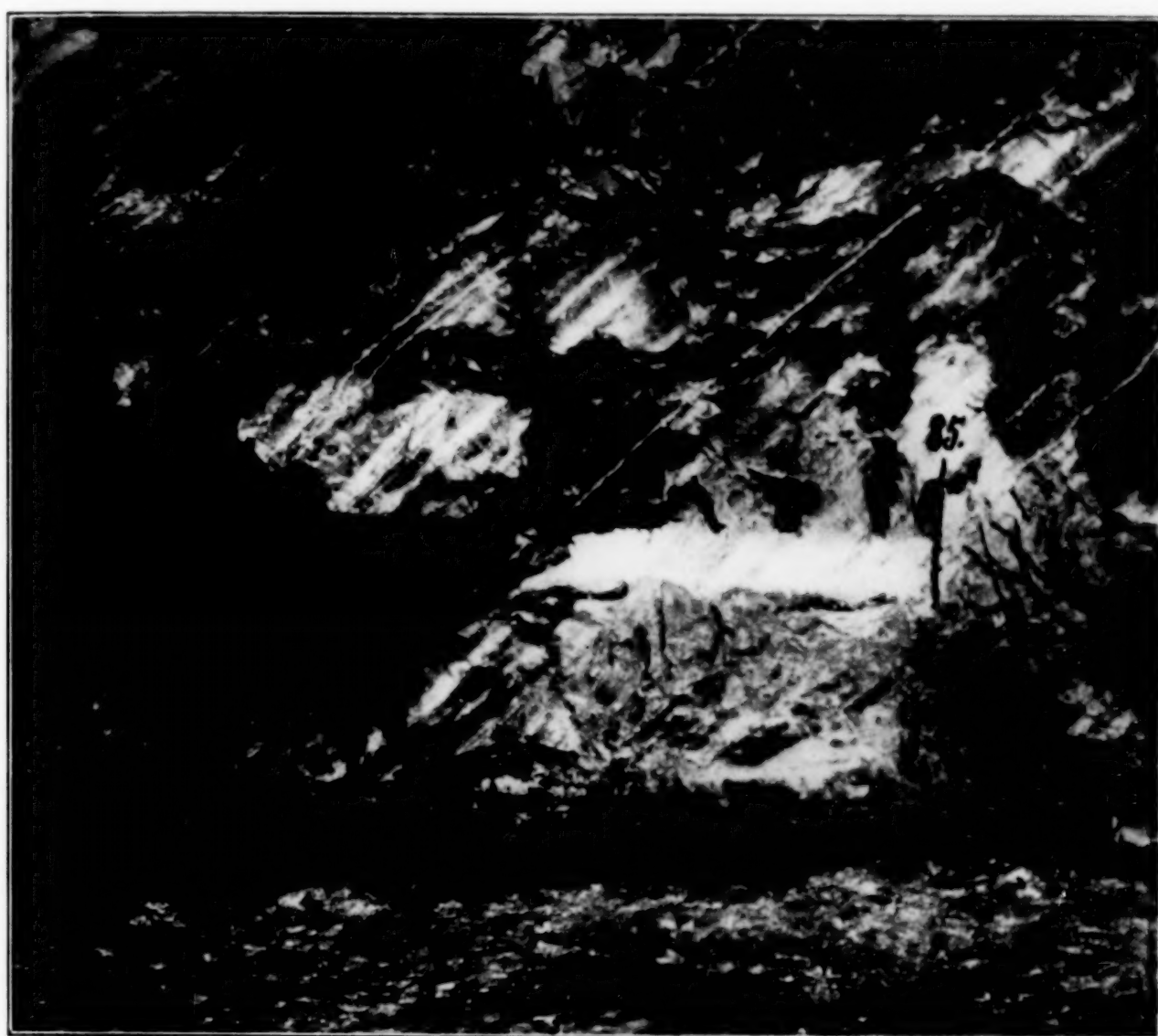


Fig. 2.

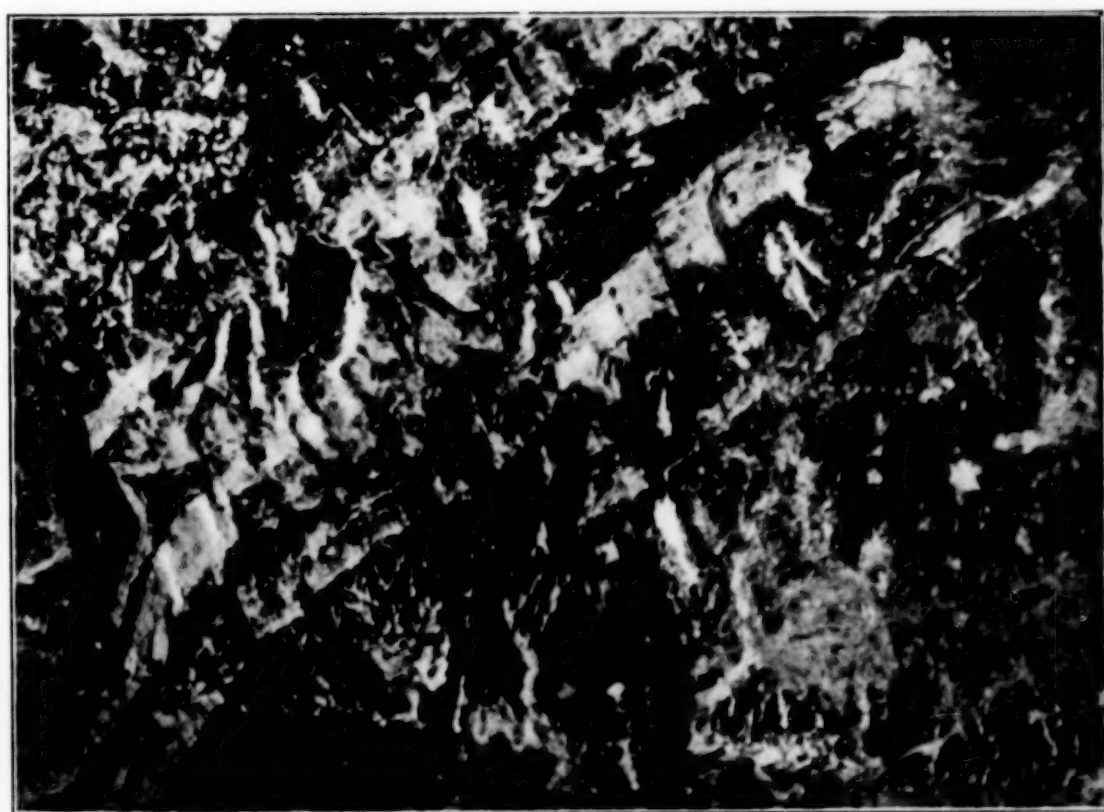


Fig. 3.

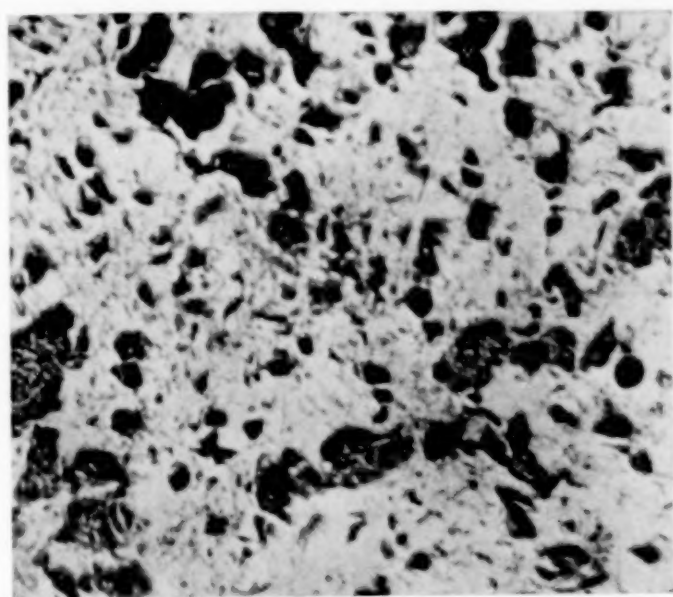


Fig. 1.
70fache Vergrößerung.
82,5% Cd, 17,5% Zn
Zusammengepreßt.
Geätzt mit verdünnter HNO_3 .

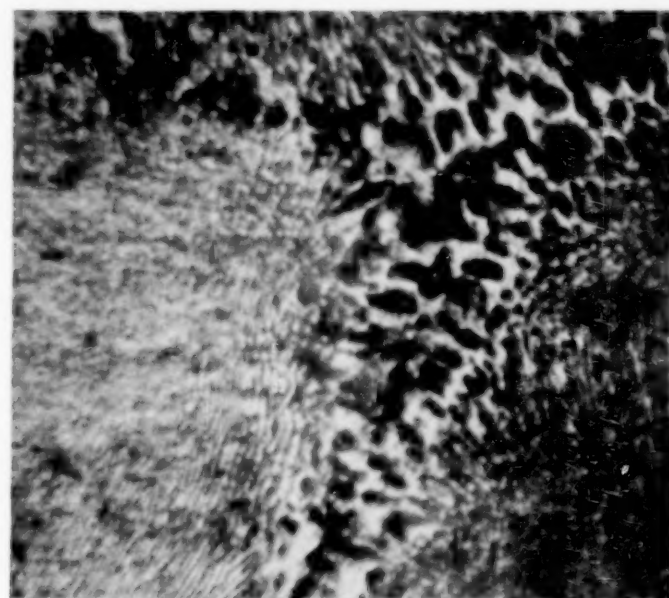


Fig. 2.
250fache Vergrößerung.
82,5% Cd, 17,5% Zn
Geschmolzen.
Geätzt mit verdünnter HNO_3 .

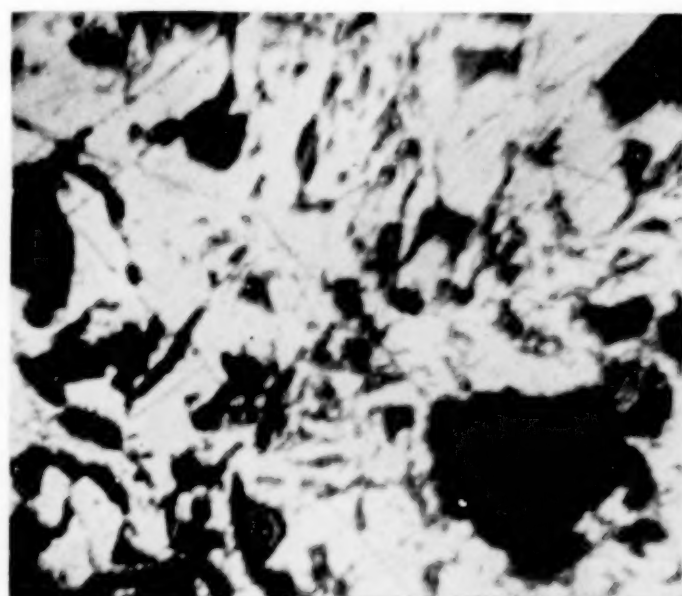


Fig. 3.
70fache Vergrößerung.
72% Ag, 28% Cu
Zusammengepreßt.
Geätzt mit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$.

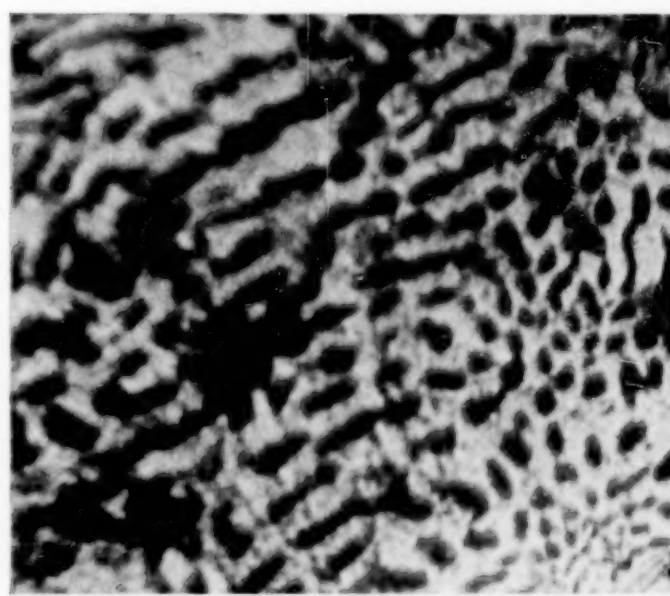


Fig. 4.
250fache Vergrößerung.
72% Ag, 28% Cu
Geschmolzen.
Geätzt mit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$.

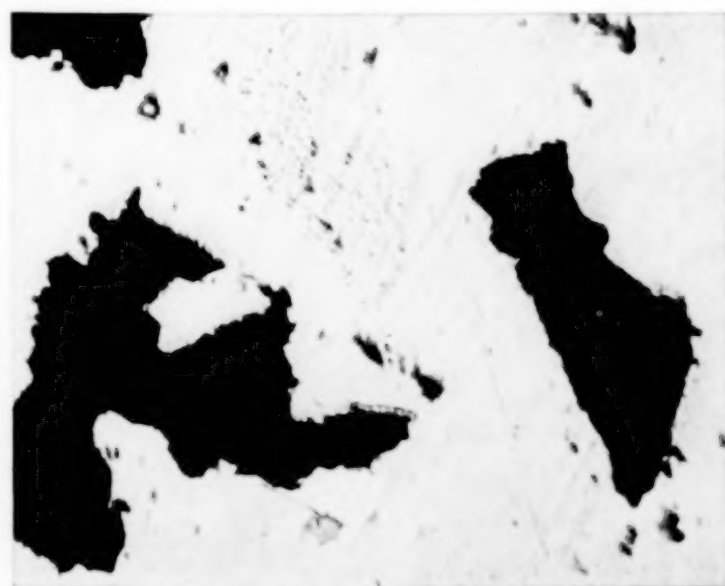


Fig. 5.
70fache Vergrößerung.
37% Fl, 63% Bi
Zusammengepreßt.
An der Luft geätzt.

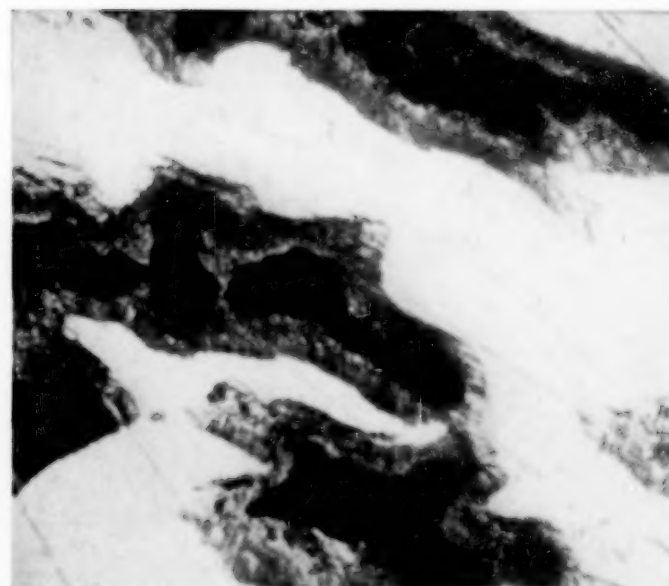


Fig. 6.
70fache Vergrößerung.
37% Fl, 63% Bi
Zusammengepreßt und $5\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° e. hitzt.
An der Luft geätzt.

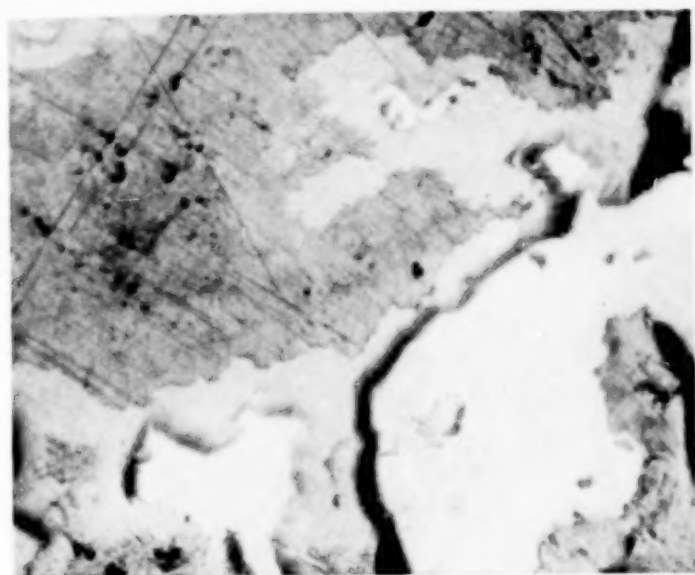


Fig. 7.
70fache Vergrößerung.
37% Fl, 63% Bi
Zusammengepreßt und ein Jahr bei Zimmertemperatur liegen gelassen.
An der Luft geätzt.

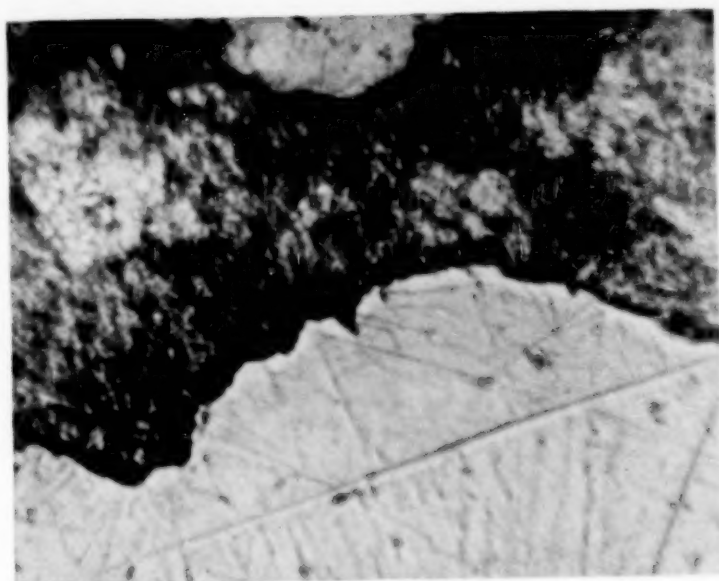


Fig. 8.
420fache Vergrößerung.
50% Cu, 50% Sn
Zusammengepreßt.
Geätzt mit $\text{HCl} + \text{FeCl}_3$.

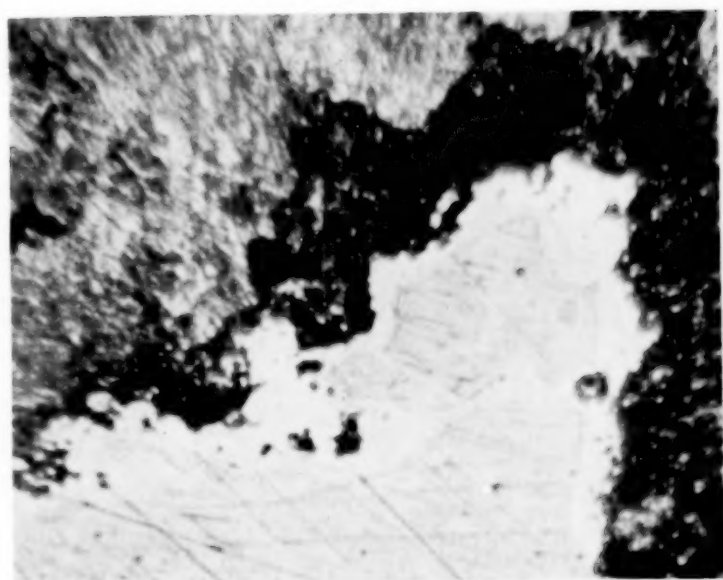


Fig. 9.
420fache Vergrößerung.
50% Cu, 50% Sn
Zusammengepreßt und 16 Stunden auf 200° erhitzt.
Geätzt mit $\text{HCl} + \text{FeCl}_3$.



Fig. 10.
120fache Vergrößerung.
50% Cu, 50% Zn
Zusammengepreßt.
Geätzt mit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$.



Fig. 11.
70fache Vergrößerung.
50% Cu, 50% Zn
Zusammengepreßt und 20 Stunden auf 400° erhitzt.
Geätzt mit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$.

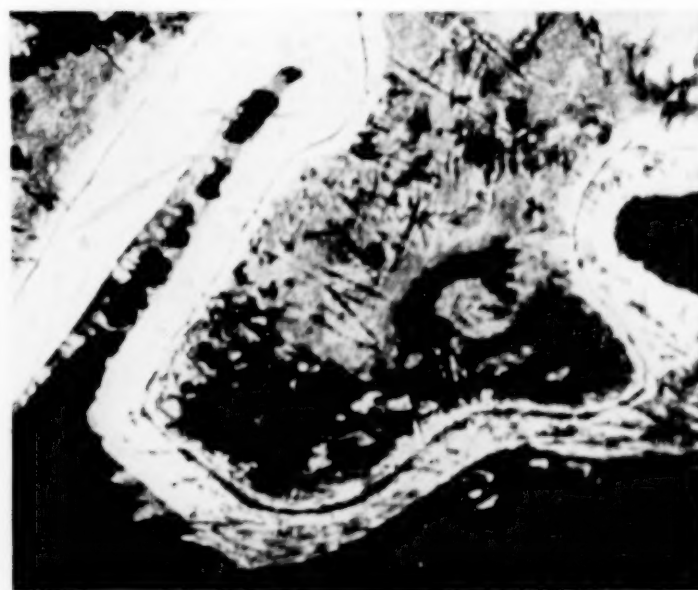
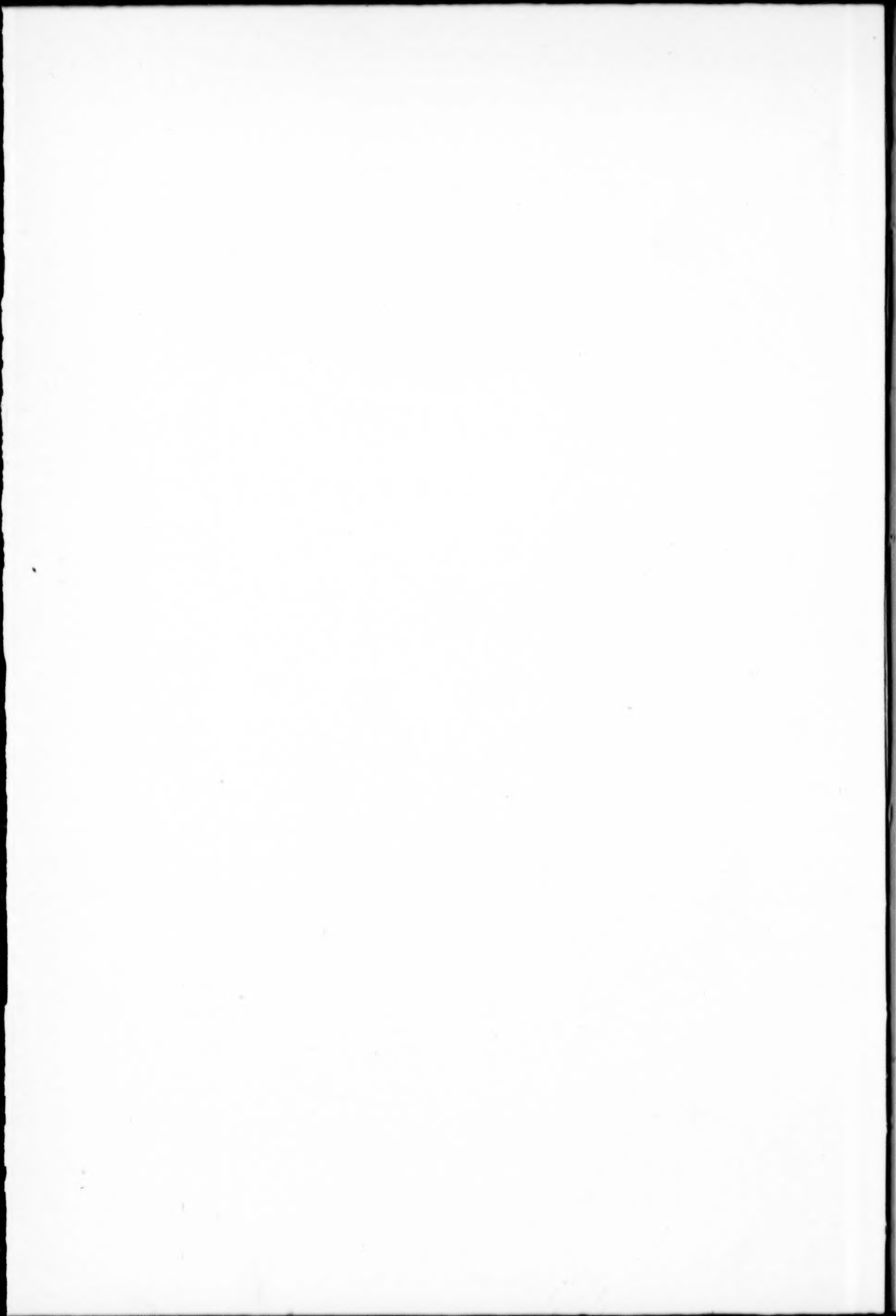


Fig. 12.
120fache Vergrößerung.
50% Cu, 50% Zn
Zusammengepreßt und 20 Stunden auf 400° erhitzt.
Geätzt mit NH_3 .



Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG - Breslau, J. M. VAN BEMMEL - Leiden, B. BRAUNER - Prag,
H. LE CHATELIER - Paris, F. W. CLARKE - Washington, A. CLASSEN - Aachen,
W. CROOKES - London, C. FRIEDHEIM - Bern, F. A. GOOCH - New Haven, Conn.,
F. HABER - Karlsruhe, W. HEMPEL - Dresden, J. H. VAN'T HOFF - Berlin, S. M.
JÖRGENSEN - Kopenhagen, F. KEHRMANN - Genf, K. KRAUT - Hannover, F. W.
KÜSTER - Charlottenburg, G. LUNGE - Zürich, J. W. MALLET - Virginia, L. MOND -
London, W. NERNST - Berlin, TH. W. RICHARDS - Cambridge, Mass., H. E.
ROSCOE - London, A. ROSENHEIM - Berlin, K. SEUBERT - Hannover, W. SPRING-
Lüttich, T. E. THORPE - London und anderen Fachgenossen.

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 17. Juni 1909. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 5.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
G. Masing, Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande. Mit 31 Figuren im Text und 2 Tafeln. LXXII. (9. April 1909.)	265
H. Morawitz, Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen. (24. April 1909.)	310
Gregory Paul Baxter, Ed. Müller und Murray Arnold Hines, Revision des Atomgewichtes von Chrom. (19. März 1909.)	313
Gregory Paul Baxter und Richard Henry Jesse jr., Revision des Atomgewichtes von Chrom. (19. März 1909.)	331
Graham Edgar, Jodometrische Bestimmung von Chrom- und Vanadinsäure nebeneinander. (25. März 1909.)	344
F. A. Gooch u. H. L. Ward, Die Fällung des Kupfers als Kupferoxalat. (15. April 1909.)	348
N. A. Puschin und N. P. Paschsky, Die Natur der Blei-Palladiumlegierungen. Mit 1 Figur im Text. (26. April 1909.)	360
R. Mandelbaum, Über die Analyse der Borsäure. Mit 1 Figur im Text. (2. Mai 1909.)	364
R. Mandelbaum, Über Calciummonoborate. Mit 1 Figur im Text. (2. Mai 1909.)	370
F. D. Metzger u. C. E. Taylor, Eine neue maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Niob bei Gegenwart von Tantal und ihre Anwendung zur Analyse von Niobmineralien. (28. April 1909.)	383
B. N. Menshutkin, Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden organischen Substanzen. Mit 5 Figuren im Text. (6. Mai 1909.)	395

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 62.

Dieses Heft ist ausgegeben am 17. Juni 1909.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 10. Juni 1909).

- B. N. Menshutkin, Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums. (13. Mai 1909.)
- Ph. A. Guye, Atomgewichtsbestimmungen. (13. Mai 1909.)
- Niels Bjerrum, Physikalisch-chem. Untersuchungen über die Chlorochromisulfate. (23. Mai 1909.)
- Niels Bjerrum u. G. Hirschfeldt, Untersuchungen über einige aluminium-, eisen- und vanadinhaltige Halogenochromisalze. (23. Mai 1909.)
- Ernst Stern, Beiträge zur Kenntnis des Kleingefüges des Portlandzements (22. Mai 1909.)
- E. Briner und A. Wroczinski, Über die chemische Wirkung eines hohen Druckes auf die Gasmischungen. (28. Mai 1909.)
- P. N. Degens, Zinn-Bleilegierungen. (30. Mai 1909.)
- J. Habermann und A. Kurtenacker, Über das $\frac{4}{3}$ -kohlensaure Natrium. (4. Juni 1909.)
- E. Löwenstein, Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. (7. Juni 1909.)
- R. Vogel, Met. Mit. LXXII. Über Gold-Magnesiumlegierungen. (8. Juni 1909.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

*Die verehrlichen Leser der Zeitschrift für anorganische Chemie
werden auf das Ende 1908 erschienene*

Generalregister der Bände 1—50 (1892—1906)

von

Arthur Rosenheim und Ivan Koppel

in Berlin

in Berlin

ergebenst aufmerksam gemacht.

*Dem Generalregister vorausgeschickt ist die Abhandlung: „Ein
Verfahren zur Registrierung anorganischer Stoffe“, die nebst Probeblatt
dem 3. Heft von Band 60 der Zeitschrift beigeheftet war.*

Leopold Voss.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,
einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.
Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.

